

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2002-60944(P2002-60944A)

(43)【公開日】

平成14年2月28日(2002. 2. 28)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成14年2月28日(2002. 2. 28)

## Technical

(54)【発明の名称】

前駆原料混合物、膜付着方法、及び構造の形成

(51)【国際特許分類第7版】

C23C 16/30

16/18

H01L 21/203

21/205

21/283

21/285

21/31

21/768

21/822

21/8238

27/04

27/092

29/78

【FI】

C23C 16/30

16/18

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2002 - 60944 (P2002 - 60944A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year February 28 day (2002.2 . 28)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 14 year February 28 day (2002.2 . 28)

(54) [Title of Invention]

**METHOD OF PRECURSOR RAW MATERIAL MIXTURE, FILM-COATED WEARING, AND FORMATION OF STRUCTURE**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C23C 16/30

16/18

H01L 21/203

21/205

21/283

21/285

21/31

21/768

21/822

21/8238

27/04

27/092

29/78

[FI]

C23C 16/30

16/18

H01L 21/203 M

21/205

21/283 B

21/285 C

21/31 B

21/90 A

29/78 301 G

27/08 321 D

27/04 C

【請求項の数】

56

【出願形態】

OL

【全頁数】

38

【テーマコード(参考)】

4K0304M1045F0335F0385F0455F0485F1035F140

【F ターム(参考)】

4K030 AA06 AA11 AA13 AA14 BA01 BA02  
BA05 BA10 BA20 BA22 BA38 BA42 BA43  
BA48 CA04 CA06 CA07 EA01 FA10 LA15  
4M104 BB01 BB02 BB04 BB05 BB06 BB08  
BB13 BB14 BB16 BB18 BB32 CC05 DD45  
EE03 EE12 EE16 EE17 GG09 GG10 GG14  
HH11 HH18 HH19 HH20 HH32 HH33 HH34 JJ08 JJ11 JJ18  
JJ19 JJ20 JJ32 JJ33 JJ34 KK08 KK12 KK17 KK18 KK19 KK20  
MM01 MM02 MM12 MM13 NN06 NN07 PP06  
RR03 RR04 RR06 RR08 RR14 SS11 5F038  
AC05 AC10 AC16 EZ20 5F045 AA03 AA15  
AB03 AB31 AC01 AC02 AC07 AF01 AF07  
AF10 CA01 CA05 CA09 CB05 CB10 DC63  
5F048 AC03 BB04 BB09 BB11 BB13 BG14  
5F103 AA04 DD16 DD27 DD28 HH03 HH04  
HH05 LL01 LL07 LL11 LL14 5F140 AB03  
BD02 BD04 BD05 BD07 BD09 BD11 BD12  
BE10 BF01 BF05 BF06 BF07 BG08 BG28  
BH15 CB01 CB04 CB08 CE07

Filing

【審査請求】

有

H01L 21/203 M

21/205

21/283 B

21/285 C

21/31 B

21/90 A

29/78301 G

27/08321 D

27/04 C

[Number of Claims]

56

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

38

[Theme Code (For Reference)]

4 K0304M1045F0335F0385F0455F0485F103 5F140

[F Term (For Reference)]

4 K030 AA06 AA11 AA13 AA14 BA 01 BA 02 BA 05 BA  
10 BA 20 BA 22 BA 38 BA 42 BA 43 BA 48 CA04 CA06  
CA07 EA01 FA10 LA15 4M104 BB01 BB02 BB04 BB05  
BB06 BB08 BB13 BB14 BB16 BB18 BB32 CC05 DD45  
EE03 EE12 EE16 EE17 GG09 GG10 GG14 5F033 HH08  
HH11 HH18 HH19 HH20 HH32 HH33 HH34 JJ08 JJ11 JJ18  
JJ19 JJ20 JJ32 JJ33 JJ34 KK08 KK12 KK17 KK18 KK19  
KK20 MM01 MM02 MM12 MM13 NN06 NN07 PP06 RR03  
RR04 RR06 RR08 RR14 SS11 5F038 AC05 AC10 AC16  
EZ20 5F045 AA03 AA15 AB03 AB31 AC01 AC02 AC07  
AF01 AF07 AF10 CA01 CA05 CA09 CB05 CB10 DC63  
5F048 AC03 BB04 BB09 BB11 BB13 BG14 5F103 AA04  
DD16 DD27 DD28 HH03 HH04 HH05 LL01 LL07 LL11  
LL14 5F140 AB03 BD02 BD04 BD05 BD07 BD09 BD11  
BD12 BE10 BF01 BF05 BF06 BF07 BG08 BG28 BH15  
CB01 CB04 CB08 CE07

[Request for Examination]

Possession



## (21)【出願番号】

特願2001-122174(P2001-122174)

## (22)【出願日】

平成13年4月20日(2001. 4. 20)

## Foreign Priority

## (31)【優先権主張番号】

09/553997

## (32)【優先日】

平成12年4月20日(2000. 4. 20)

## (33)【優先権主張国】

米国(US)

## Parties

## Applicants

## (71)【出願人】

## 【識別番号】

390009531

## 【氏名又は名称】

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コー  
ポレーション

## 【氏名又は名称原語表記】

INTERNATIONAL BUSINESS MASCHIN  
ES CORPORATION

## 【住所又は居所】

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモ  
ンク (番地なし)

## Inventors

## (72)【発明者】

## 【氏名】

ダグラス・ブシャナン

## 【住所又は居所】

アメリカ合衆国10567、ニューヨーク州コートラ  
ンド・メナー、イースト・コースウェイ 10

## (72)【発明者】

## 【氏名】

デボラ・アン・ニューメイヤー

## 【住所又は居所】

## (21) [Application Number]

Japan Patent Application 2001 - 122174 (P2001 - 122174)

## (22) [Application Date]

Heisei 13 year April 20 day (2001.4 . 20)

## (31) [Priority Application Number]

09/553997

## (32) [Priority Date]

2000 April 20 days (2000.4 . 20)

## (33) [Priority Country]

United States (U.S. Patent )

## (71) [Applicant]

## [Identification Number]

390,009,531

## [Name]

INTERNATIONAL BUSINESS MASCHINES  
CORPORATION

## [Name in Original Language]

International Business Machines Corporation

## [Address]

United States of America 10504、 New York Armonk (no  
address )

## (72) [Inventor]

## [Name]

Douglas \* Bu plain gauze nun

## [Address]

United States of America 10567、 New York coating land \*  
メナー, yeast \* co- ズ Wei 10

## (72) [Inventor]

## [Name]

デ bora \* ane \* new メ ear

## [Address]

アメリカ合衆国06811、コネチカット州ダンバリー、オーク・レーン 3

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100086243

【弁理士】

【氏名又は名称】

坂口 博 (外2名)

Abstract

(57)【要約】

(修正有)

【課題】

CVD 及び ALD に有用な前駆原料混合物、これを用いて膜を成長させる方法、及びこの膜を組み込む電子素子を形成する方法の提供。

【解決手段】

Li 等の金属元素を含む、少なくとも 1 つの前駆化合物であり、前駆化合物に、水素化物等の元素を含む、少なくとも 1 つの前駆物質を含み、これが脂肪族炭化水素等の不活性液内に溶解、乳化または浮遊される。

前駆原料混合物は、溶液、乳濁液または懸濁液であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。

United States of America 06811、Connecticut Danbury、oak \* lane 3

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100086243

[Patent Attorney]

[Name]

Sakaguchi Hiroshi (2 others)

(57) [Abstract]

(There is an amendment.)

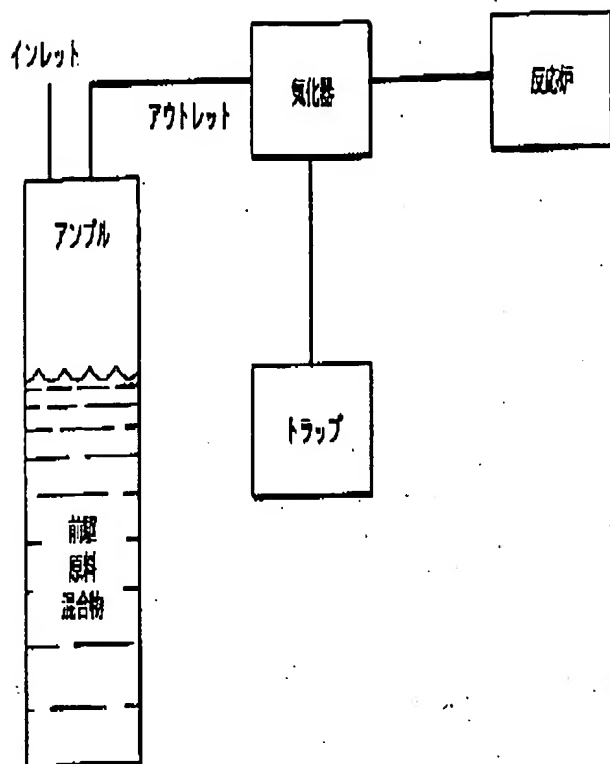
[Problems to be Solved by the Invention]

In CVD and ALD making use of useful precursor raw material mixture, this film the method of growing. And offer of method which forms electronic element which installs this film.

[Means to Solve the Problems]

Li or other metal element is included, with precursor compound of at least one, hydrogenation product or other element is included in precursor compound, including precursor of at least one, this melts inside aliphatic hydrocarbon or other inactivity liquid, is emulsified or floats.

precursor raw material mixture, with solution, emulsion or suspension, is formed from blend of solid phase, liquid phase and gas phase, these is dispersed over blend entirety.



## Claims

### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

不活性液内に溶解、乳化または浮遊される少なくとも 1 つの前駆化合物を含む、前駆原料混合物であって、前記少なくとも 1 つの前駆化合物が、化学式

#### 【数式 1】



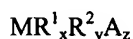
を有し、ここで M が Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、 $R^1$  及び  $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、同一のまたは異なる配位子であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、

### [Claim(s)]

#### [Claim 1]

It melts inside inactivity liquid, it includes precursor compound of at least one which it is emulsified or floats, or, with precursor raw material mixture, precursor compound of theaforementioned at least one, Chemical Formula

#### [Mathematical Formula 1]



It possesses, with element which is selected from group to which M includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi here,  $R^1$  and the  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), are selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, the same or with ligand which differs, A phosphine, phosphorous acid salt, With ligand which is selected from group which includes the amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound,

ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン及び水を含むグループから選択される、任意の配位的に結合または会合される配位子であり、 $x \geq 1$ 、 $x+y$ =元素 M の原子価であり、 $z \geq 0$  である前駆原料混合物。

#### 【請求項 2】

前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、またはこれらの混合物である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 3】

M が Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb または Bi であり、 $R^1$  が水素化物であり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 4】

M が Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb または Bi であり、 $R^1$  が  $C_1$ - $C_8$  アルキル、または  $C_4$ - $C_{12}$  シクロアルキルであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリー

macrocyclic molecule、Schiff base、cycloalkene、alcohol、phosphine oxide、alkylidene、nitrite、alkyne and water、coordination it is connected or is assembled of the option、with atomic valency of  $x \square 1$ 、 $x+y$ =element M、precursor raw material mixture。 which is a  $z \square 0$

#### [Claim 2]

Aforementioned inactivity liquid, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, nitro alkyl, alkyl nitrate salt, oris these blend, precursor raw material mixture。 which is stated in Claim 1

#### [Claim 3]

M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb or Bi,  $R^1$  being hydrogenation product, the  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or the K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or thewater, precursor raw material mixture。 which is stated in Claim 1

#### [Claim 4]

M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  with  $C_1$ - $C_8$  alkyl, or the  $C_4$ - $C_{12}$  cycloalkyl,  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is the aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound,

ル、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 5】

M が Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb または Bi であり、 $R^1$  が  $C_2$ - $C_8$  アルケニル、 $C_4$ - $C_{12}$  シクロアルケニル、または  $C_5$ - $C_{18}$  アリールであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 6】

M が Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb または Bi であり、 $R^1$  がカルボニルであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 7】

macrocyclic molecule、Schiff base、cycloalkene、alcohol、phosphine oxide、alkylidene、nitrite or water、precursor raw material mixture。 which is stated in Claim 1

#### 【Claim 5】

M with Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb or Bi,  $R^1$  with  $C_2$ - $C_8$  alkenyl、 $C_4$ - $C_{12}$  cycloalkenyl、or the  $C_5$ - $C_{18}$  aryl,  $R^2$  hydrogenation product、alkyl、alkenyl、cycloalkenyl、aryl、alkyne、carbonyl、amide、imide、hydrazide、phosphorus compound、nitrosyl、nitrile (nitryl)、nitrate salt、nitrile (nitrile)、halide、azido、alkoxy、siloxy、silyl、or with these halogenation、sulfonation、or K. conversion derivative、A phosphine、phosphorous acid salt、is the aryl、amine、arsine、stibine、ether、sulfide、nitrile、iso nitrile、alkene、alkyne、hydrazine、pyridine、nitrogen heterocyclic compound、macrocyclic molecule、Schiff base、cycloalkene、alcohol、phosphine oxide、alkylidene、nitrite or water、precursor raw material mixture。 which is stated in Claim 1

#### 【Claim 6】

M with Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb or Bi,  $R^1$  being carbonyl、the  $R^2$  hydrogenation product、alkyl、alkenyl、cycloalkenyl、aryl、alkyne、carbonyl、amide、imide、hydrazide、phosphorus compound、nitrosyl、nitrile (nitryl)、nitrate salt、nitrile (nitrile)、halide、azido、alkoxy、siloxy、silyl、or with these halogenation、sulfonation、or the K. conversion derivative、A phosphine、phosphorous acid salt、is aryl、amine、arsine、stibine、ether、sulfide、nitrile、iso nitrile、alkene、alkyne、hydrazine、pyridine、nitrogen heterocyclic compound、macrocyclic molecule、Schiff base、cycloalkene、alcohol、phosphine oxide、alkylidene、nitrite or the water、precursor raw material mixture。 which is stated in Claim 1

#### 【Claim 7】

JP2002060944A

M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、R<sup>1</sup> がアルコキシまたはシロキシであり、R<sup>2</sup> が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

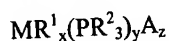
## 【請求項 8】

M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、R<sup>1</sup> がアミドであり、R<sup>2</sup> が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

## 【請求項 9】

前記前駆化合物が化学式、

## 【数式 2】



を有し、ここで M が Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag または Au であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル

M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi, R<sup>1</sup> with alkoxy or the siloxy, R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is the aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1.

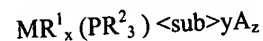
## [Claim 8]

M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi, R<sup>1</sup> being amide, the R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or the K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or the water, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1

## [Claim 9]

Aforementioned precursor compound Chemical Formula,

## [Mathematical Formula 2]



It possesses, here M with Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag or Au, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand

(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子であり、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y$ =元素 M の原子価である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 10】

M が Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb または Bi であり、 $R^1$  が硝酸塩であり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 11】

M が Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb または Bi であり、 $R^1$  がハロゲン化合物であり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、

which is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, are selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite and water, coordinate bond of option with ligand which is done, With  $x \geq 1$ ,  $y \geq 0$ , and  $z \geq 0$ , it is a atomic valency of  $x+y$ =element M, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1

#### 【Claim 10】

M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  being nitrate salt, the  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or the K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or the water, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1

#### 【Claim 11】

M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  being halide, the  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or the K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen

アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 12】

M が Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Th、Pa、U、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb または Bi であり、 $R^1$  がシリルであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 13】

M が Pt であり、前記化合物が(シクロペンタジエニル) $Pt(アルキル)_3$  でないという条件の下で、 $R^1$  及び  $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 14】

前記不活性液が前記少なくとも 1 つの前駆化合物よりも高い温度で気化する、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or thewater, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1

#### [Claim 12]

M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  being silyl, the  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or the K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or thewater, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1

#### [Claim 13]

M being Pt, under condition that,  $R^1$  and the  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or the K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, are aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or thewater, aforementioned compound is not (cyclopentadienyl)  $Pt(alkyl)_3$ , the precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1

#### [Claim 14]

precursor raw material mixture. which aforementioned inactivity liquid evaporates with high temperature in comparison with precursor compound of aforementioned at least one stated in Claim 1



## 【請求項 15】

前記不活性液が  $C_{5-12}$  アルカンである、請求項 2 記載の前駆原料混合物。

## 【請求項 16】

前記不活性液が容量で該不活性液の 30% 以下の添加剤を含む、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

## 【請求項 17】

前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、 Schiff 塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求項 16 記載の前駆原料混合物。

## 【請求項 18】

前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メンチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン及び  $PF_3$  を含むグループから選択される、請求項 16 記載の前駆原料混合物。

## 【請求項 19】

前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物から選択される 2 つ以上の構成要素と、容量で前記不活性液の 30% 以下の添加剤とから成り、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜

least one, states in Claim 1

## 【Claim 15】

Aforementioned inactivity liquid is  $C_{5-12}$  alkane, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 2

## 【Claim 16】

Aforementioned inactivity liquid being volume, precursor raw material mixture. which includes the additive of 30% or less of said inactivity liquid, states in Claim 1

## 【Claim 17】

Aforementioned additive is additional precursor ligand, or additional precursor adduct, or phosphine, phosphorous acid salt, is other coordination compound which is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso-nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 16

## 【Claim 18】

precursor raw material mixture. where aforementioned additive methanol, ethanol, isopropanol, neopentanol, trimethyl amine and dimethyl ethylamine, diethyl methylamine, triethylamine, dimethyl amine, is selected from diethylamine, screw trimethylsilyl amine, ammonia, ethylenediamine, propylene diamine, trimethyl ethyl ethylenediamine, triphenyl phosphine, triethyl phosphine, trimethyl phosphine, allyl, cyclopentadiene, benzene, ethyl benzene, toluene, cyclohexadiene, cyclooctadiene, cycloheptatriene, cyclooctatetraene, mesitylene, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, butyl acetate, acetic acid, ethyl hexanoic acid, methane, ethane, pyridine, and group which includes  $PF_3$  states in Claim 16

## 【Claim 19】

Aforementioned inactivity liquid, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, consists of additive of 30% or less of aforementioned inactivity liquid with constituent and volume of 2 or more which are selected from nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend, aforementioned additive is additional precursor ligand, or the additional precursor adduct or, or phosphine, phosphorous acid salt, It is an other

リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 20】

前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサノ酸、メタン、エタン、ピリジン、及び PF<sub>3</sub> を含むグループから選択される、請求項 19 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 21】

前記不活性液が C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> アルカンから成り、容量で該不活性液の 30% 以下の添加剤を含み、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、請求項 1 記載の前駆原料混合物。

#### 【請求項 22】

前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエ

coordination compound which is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1

#### [Claim 20]

precursor raw material mixture. where aforementioned additive methanol, ethanol, isopropanol, neopentanol, trimethyl amine and dimethyl ethylamine, diethyl methylamine, triethylamine, dimethyl amine, is selected from diethylamine, screw trimethylsilyl amine, ammonia, ethylenediamine, propylene diamine, trimethyl ethyl... ethylenediamine, triphenyl phosphine, triethyl phosphine, trimethyl phosphine, allyl, cyclopentadien, benzene, ethyl benzene, toluene, cyclohexadiene, cyclooctadiene, cycloheptatriene, cyclooctatetraene, mesitylene, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, butyl acetate, acetic acid, ethyl hexanoic acid, methane, ethane, pyridine, , and group which includes PF<sub>3</sub> states in Claim 19

#### [Claim 21]

Aforementioned inactivity liquid consists of C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>alkane, it includes additive of 30% or less of said inactivity liquid with volume, aforementioned additive is additional precursor ligand, or additional precursor adduct, or phosphine, phosphorous acid salt, isother coordination compound which is selected from group which includes the aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne, precursor raw material mixture. which is stated in Claim 1

#### [Claim 22]

precursor raw material mixture. where aforementioned additive methanol, ethanol, isopropanol, neopentanol, trimethyl amine and dimethyl ethylamine, diethyl methylamine, triethylamine, dimethyl amine, is selected from diethylamine, screw trimethylsilyl amine, ammonia, ethylenediamine, propylene diamine, trimethyl ethyl ethylenediamine, triphenyl phosphine, triethyl phosphine, trimethyl phosphine, allyl, cyclopentadien, benzene, ethyl benzene, toluene, cyclohexadiene, cyclooctadiene, cycloheptatriene, cyclooctatetraene, mesitylene, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide,

ン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン、及び PF<sub>3</sub> を含むグループから選択される、請求項 21 記載の前駆原料混合物。

【請求項 23】

前記少なくとも 1 つの前駆化合物が、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、As または Sb 水素化物;

Me<sub>2</sub>AlH(NEtMe<sub>2</sub>);

第 3 ブチルアルシン;

(Me<sub>3</sub>N)AlH<sub>3</sub>;

(EtMe<sub>2</sub>N)AlH<sub>3</sub>;

(Et<sub>3</sub>N)AlH<sub>3</sub>;

CpWH<sub>2</sub>;

Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>;

トリメチル-、トリエチル-、トリイソブチル-、トリ n プロピル-、トリイソプロピル-、トリ n ブチル-、トリネオペンチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、As または Sb;

テトラメチル-、テトラエチル-、テトラフェニル-、またはテトラ n ブチル-Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn または Pb;

ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、As または Sb 水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp、アミド、ジメチルアミドまたはアジド;

トリエチル-、トリイソブチル-、トリ n プロピル-、トリイソプロピル-、トリ n ブチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、As または Sb トリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン;

ジメチル-またはジエチル-Zn、Cd または Hg;

(ネオペンチル)<sub>4</sub>Cr;

Et<sub>3</sub>Pb(ネオペントキシ);

Cp<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Zr;

(MeNC)<sub>2</sub>PtMe<sub>2</sub>;

CpIr(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

ビス Cp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、Mg または Cr;

ビスエチルベンゼン;

butyl acetate, acetic acid, ethyl hexanoic acid, methane, ethane, pyridine, , and group which includes PF<sub>3</sub> states in Claim 21

[Claim 23]

precursor compound of aforementioned at least one, dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-B, Al, Ga, In, As or Sb hydrogenation product;

Me<sub>2</sub>Al H (NEtMe<sub>2</sub> );

t-butyl arsine;

(Me<sub>3</sub>N ) Al H<sub>3</sub>;

(EtMe<sub>2</sub>N ) Al H<sub>3</sub>;

(Et<sub>3</sub>N ) Al H<sub>3</sub>;

CpWH<sub>2</sub>;

Cp<sub>2</sub>MoH<sub>2</sub>;

trimethyl-, triethyl-, triisobutyl-, tri npropyl-, tri isopropyl-, tri nbutyl-, tri neopentyl-, or ethyl dimethyl-B, Al, Ga, In, As or Sb;

tetramethyl-, tetraethyl-, tetra phenyl -, or tetra nbutyl-Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn or Pb;

dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-B, Al, Ga, In, As or Sb hydrogenation product, chloride, fluoride, bromide, iodide, Cp, amide, dimethylamido or azido;

triethyl-, triisobutyl-, tri npropyl-, tri isopropyl-, tri nbutyl-, or ethyl dimethyl-B, Al, Ga, In, As or Sb trimethyl amine, diethyl methylamine, dimethyl ethylamine, or triethylamine;

dimethyl- or diethyl-Zn, Cd or Hg;

(neopentyl ) <sub>4</sub>Cr;

Et<sub>3</sub>Pb (neopentox y);

Cp<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Zr;

(MeNC ) <sub>2</sub>Pt Me<sub>2</sub>;

CpI r (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ) <sub>2</sub>;

screw Cp- Co, Mo, Fe, Mn, Ni, Ru, V, Os, Mg or Cr;

screw ethyl benzene;

ビスベンゼン-Co、Mo または Cr;

トリフェニル-Bi、Sb または As;

トリビニルボロン;

トリス Cp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb または Lu;

テトラ Cp-Th、Pa、U、Np、Pu または Am トリスア  
リルイリジウム;

CpCr(CO)<sub>2</sub>;

Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>;

CpCuPEt<sub>3</sub>;

CPIn;

CpIr(シクロオクタジエン);

CpPd(アリル);

CpGaMe<sub>2</sub>;

CpGaEt<sub>2</sub>;

(シクロヘキサジエン)FeCO<sub>3</sub>;

(シクロオクタテトラエン)FeCO<sub>3</sub>;

エチルフェロセン;

CpMn(CO)<sub>3</sub>;

(シクロヘプタトリエン)Mo(CO)<sub>3</sub>;

TiCp;

Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>;

(メシチレン)W(CO)<sub>3</sub>;

CpRe(CO)<sub>3</sub>;

CpRh(CO)<sub>2</sub>;

Ir(アリル)<sub>3</sub>;

Pt(アリル)<sub>2</sub>;

CpIr(シクロオクタネジオン);

[Ir(OMe)(シクロオクタネジオン)]<sub>2</sub>;

Ru(シクロオクタネジオン)(アリル)<sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Fe(CO)<sub>5</sub>;

Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>;

Ru(CO)<sub>3</sub>(1, 3-シクロヘキサジエン);

Os<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Cr(CO)<sub>6</sub>;

screw benzene-Co、Mo or Cr;

triphenyl-Bi、Sb or As;

tri vinyl boron;

tris Cp- Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb or Lu;

tetra Cp- Th、Pa、U、Np、Pu or Amtris allyl iridium;

CpCr (CO ) <sub>2</sub>;

Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>;

CpCu PEt<sub>3</sub>;

CP In;

CpI r (cyclooctadiene );

CpPd (allyl );

CpGa Me<sub>2</sub>;

CpGa Et<sub>2</sub>;

(cyclohexadiene ) Fe CO<sub>3</sub>;

(cyclooctatetraene ) Fe CO<sub>3</sub>;

ethyl ferrocene;

CpMn (CO ) <sub>3</sub>;

(cycloheptatriene ) Mo (CO ) <sub>3</sub>;

TiCp;

Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>;

(mesitylene ) W (CO ) <sub>3</sub>;

CpRe (CO ) <sub>3</sub>;

CpRh (CO ) <sub>2</sub>;

Ir (allyl ) <sub>3</sub>;

Pt (allyl ) <sub>2</sub>;

CpI r (cyclo octa screw on);

[Ir (OMe ) (cyclo octa screw on)] <sub>2</sub>;

Ru (cyclo octa screw on) (allyl ) <sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Fe (CO ) <sub>5</sub>;

Co<sub>2</sub> (CO ) <sub>8</sub>;

Ru (CO ) <sub>3</sub> (1 and 3 -cyclohexadiene );

Os<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Cr (CO ) <sub>6</sub>;

CpCo(CO) <sub>2</sub> ;	CpCo (CO ) <sub>2</sub>;
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ;	Mn <sub>2</sub> (CO ) <sub>10</sub>;
CpMn(CO) <sub>3</sub> ;	CpMn (CO ) <sub>3</sub>;
(シクロヘプタトリエン)Mo(CO) <sub>3</sub> ;	(cycloheptatriene ) Mo (CO ) <sub>3</sub>;
Mo(CO) <sub>6</sub> ;	Mo (CO ) <sub>6</sub>;
Ni(CO) <sub>4</sub> ;	Ni (CO ) <sub>4</sub>;
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ;	Re <sub>2</sub> (CO ) <sub>10</sub>;
CpRe(CO) <sub>3</sub> ;	CpRe (CO ) <sub>3</sub>;
CpRh(CO) <sub>2</sub> ;	CpRh (CO ) <sub>2</sub>;
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ;	Ru <sub>3</sub> (CO ) <sub>12</sub>;
W(CO) <sub>6</sub> ;	W (CO ) <sub>6</sub>;
CpV(CO) <sub>4</sub> ;	CpV (CO ) <sub>4</sub>;
CF <sub>3</sub> Co(CO) <sub>4</sub> ;	CF <sub>3</sub> Co (CO ) <sub>4</sub>;
Pt(CO) <sub>2</sub> (シクロオクタネジオン);	Pt (CO ) <sub>2</sub> (cyclo octa screw on);
Ir(CO) <sub>2</sub> (シクロオクタネジオン);	Ir (CO ) <sub>2</sub> (cyclo octa screw on);
(CO) <sub>4</sub> Fe[P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ];	(CO ) <sub>4</sub>Fe [P (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ];
(CO) <sub>4</sub> Fe[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ];	(CO ) <sub>4</sub>Fe [N (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ];
CoNO(CO) <sub>3</sub> ;	Co NO (CO ) <sub>3</sub>;
ブ ト キ シ 、 OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、 OCM <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) 、 OCMe(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、 OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、 OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、 OC(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、または OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Li、Na、K、Rb、 Cs、Fr、Cu、Ag、Au、Hg または Tl;	butoxy、OCH (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>、OCMe <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )、OCMe (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>、OSi (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、OC (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、OC (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、 or OC (CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>Li、Na、K、Rb、Cs、 Fr、Cu、Ag、Au、Hg or Tl;
テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロポキシ、 テトラブトキシ、テトラ第 3 ブトキシ、テトラ イソブトキシ、テトラ OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、テトラ OCMe <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )、テトラ OCMe(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、テトラ OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、テトラ OC(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、テトラ OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> またはテトラ OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr ま たは Hf;	tetra methoxy、tetra ethoxy、tetra isopropoxy、tetra butoxy、tetra third butoxy、tetra isobutoxy、tetra OCH (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>、tetra OCMe <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )、tetra OCMe (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>、tetra OC (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、tetra OC (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、tetra OC (CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> or tetra OSi (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>Si、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr or Hf;
VO(イソプロポキシ) <sub>3</sub> 、トリイソプロポキシ、トリ第 2 ブトキシ、トリ n ブトキシ、トリイソブトキシ、トリ メトキシ、トリエトキシ、トリ OCH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、トリ OCMe <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )、トリ OCMe(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 、トリ OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、 トリ OC(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、トリ OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、またはトリ OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 、B、Al、Ga、In、P、As または Sb;	VO (isopropoxy ) <sub>3</sub>、tri isopropoxy、tri second butoxy、tri nbutoxy、tri isobutoxy、trimethoxy、 triethoxy、tri OCH (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>、tri OCMe <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> )、tri OCMe (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>、tri OC (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、tri OC (SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、tri OC (CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、 or tri OSi (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>、B、Al、Ga、In、P、As or Sb;
Et <sub>3</sub> Pb(イソプロポキシド);	Et <sub>3</sub> Pb (isopropoxide ) ;
(第 3 ブトキシ)CuPMe <sub>3</sub> ;	(third butoxy ) Cu PMe <sub>3</sub> ;
テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチル アミノ)Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Sn または Pb;	tetrakis (dimethylamino )、tetrakis (dimethylamino ) Ti、Zr、 Hf、Si、Ge、Sn or Pb;
ジエチルアミノジエチルアルシン;	diethyl amino diethyl arsine;

ジエチルアミノアルシン二塩化物;	diethyl amino arsine dihalide;
ビスジメチルアミノアルシン塩化物;	screw dimethylamino arsine chloride;
$\text{Me}_2\text{Zn}$ (トリエチルアミン) <sub>2</sub> ;	$\text{Me}_2\text{Zn}$ (triethylamine) <sub>2</sub>;
ジエチルアミノジメチルスタンナン;	diethyl amino dimethyl stannane;
トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン;	tris (dimethylamino) phosphine;
トリス(ジメチルアミノ)アンチモニ;	tris (dimethylamino) anti モニ;
トリス(ジメチルアミノ)アルシン;	tris (dimethylamino) arsine;
トリス(ジメチルアミノ)スチビン;	tris (dimethylamino) stibine;
トリスビス(トリメチルシリル)エルビウムアミド;	tris screw (trimethylsilyl) erbium amide;
ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジアミノ)アルミニウム;	screw (dimethylamino) (trimethyl ethyl ethylene diamino) aluminum;
$(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ ;	$(\text{CO}) <sub>4</sub>\text{Fe} [\text{N} (\text{CH}_3) <sub>3</sub> ]$ ;
Li、Na または $\text{KN}(\text{SiMe}_3)$ ;	Li、Na or K N (SiMe <sub>3</sub> ) ;
ペンタジメチルアミノタンタル;	penta dimethylamino tantalum;
ジエチルアミノジメチルスズ;	diethyl amino dimethyl tin;
ヘキサジメチルアミノジタンゲステン;	hexa dimethylamino di tungsten;
トリスジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)チタン;	tris dimethylamino (trimethyl ethylene diamino) titanium;
$\text{CpCu}(\text{PEt}_3)$ ;	$\text{CpCu} (\text{PEt}_3)$ ;
$\text{CpCu}$ (トリフェニルホスフィン);	$\text{CpCu}$ (triphenyl phosphine) ;
( 第 3 ブ ト キ	(third ;
シ)CuPMe <sub>3</sub> ;Pt(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ;Ni(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ;Cr(PF <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ;(Et <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> Mo(CO) <sub>3</sub> ;Ir(PF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ;Ti(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ;Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ;Hf(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ;Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> );RuNO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ;	
硝酸ガリウム;Sn(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ;Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ;VO(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ;CrO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ;TiCl <sub>4</sub> ;ZnCl <sub>2</sub> ;ZrCl <sub>4</sub> ;HfCl <sub>4</sub> ;AlCl <sub>3</sub> ;SiCl <sub>4</sub> ;GaCl <sub>3</sub> ;SnCl <sub>4</sub> ;CoCl <sub>3</sub> ;ジメチル-	
ル-、ジエチル-、またはジイソブチル-Al、B、Ge、Si または As ハロゲン化物;N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Li、Na または	
K;B(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ;(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N <sub>3</sub> -B、Al、Ga または In;(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -Ti、Zr または Hf;または{(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> N <sub>2</sub> }-Zn、Cd または Hg	
であり、Cp がシクロペンタジエニルである、請求項 1 記載の前駆原料混合物。	

(CH<sub>2</sub>S  
{(Me<sub>3</sub>  
<sub>  
In;  
(Me<sub>3</sub>S  
Zr or I  
<sub>  
Cd or  
cyclop  
precur  
mixture  
stated

## 【請求項 24】

化学蒸着または原子層付着のための方法であって、

請求項 1 記載の前駆原料混合物内の前駆化合物を気化するステップと、

気化された前駆物質を、他の共同反応剤の任意の追加と共に、化学蒸着または原子層付着反応炉内に導入するステップと、

気化された前記前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む、方法。

## 【請求項 25】

前記膜が電子素子の構成要素である、請求項 24 記載の方法。

## 【請求項 26】

前記共同反応剤が、気化された前記前駆物質とは別々に導入される、請求項 24 記載の方法。

## 【請求項 27】

前記前駆原料混合物内の前記前駆物質を気化するステップと、

気化された前駆物質を、他の共同反応剤及び不活性パージ・ガスの別々の追加と共に、原子層付着反応炉内に導入するステップと、

気化された前記前駆物質、パージ・ガス、共同反応剤、及びパージ・ガスの交互パルスの順次導入により、膜を基板上に付着するステップとを含む、請求項 24 記載の方法。

## 【請求項 28】

前記共同反応剤が還元剤、酸化剤、窒化剤、またはケイ化剤である、請求項 24 記載の方法。

## [Claim 24]

With method for chemical vapor deposition or atomic layer deposit,

precursor compound inside precursor raw material mixture which is stated in Claim 1 step which evaporates and,

precursor which evaporates, with addition of option of other joint reactant, chemical vapor deposition or step which is introduced into atomic layer deposit reaction furnace and,

component of aforementioned precursor which evaporates depositing on substrate, it includes step which forms film, method.

## [Claim 25]

Aforementioned film is constituent of electronic element, method. which is stated in Claim 24

## [Claim 26]

method. where aforementioned joint reactant is introduced, the aforementioned precursor which evaporates separately, states in Claim 24

## [Claim 27]

Aforementioned precursor inside aforementioned precursor raw material mixture step which evaporates and,

precursor which evaporates, with other joint reactant and separate addition of inactivity purge \* gas, step which is introduced into atomic layer deposit reaction furnace and,

With aforementioned precursor, purge \* gas, joint reactant, and sequential introduction of alternate pulse of purge \* gas which evaporate, film the method. which includes step which deposits on substrate, states in Claim 24

## [Claim 28]

Aforementioned joint reactant is reductant, oxidant, nitriding agent, or K. conversion agent, method. which is stated in Claim 24

## 【請求項 29】

前記還元剤が水素、フォーミング・ガス、シラン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項 28 記載の方法。

## 【請求項 30】

前記酸化剤が酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項 28 記載の方法。

## 【請求項 31】

前記窒化剤がアンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第 3 ブチルアミン、イソプロピルアミン、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項 28 記載の方法。

## 【請求項 32】

前記ケイ化剤がシラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシラザン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項 28 記載の方法。

## 【請求項 33】

前記基板を 3 つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの 1 つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤である、請求項 24 記載の方法。

## 【請求項 34】

前記基板を 3 つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの 1 つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤である、請求項 24 記載の方法。

## 【請求項 35】

前記基板を 4 つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの 1 つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが酸化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項 1 記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項 24 記載の方法。

## 【請求項 36】

前記基板を 4 つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの 1 つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが酸化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項 1 記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項 24 記載の方法。

## [Claim 29]

method. which is selected from group to which aforementioned reductant includes hydrogen, foaming \* gas, silane and these combinations, states in Claim28

## [Claim 30]

method. where aforementioned oxidant oxygen, ozone, water, is selected from group which includes hydrogen peroxide, nitrous oxide, and these combinations, states in Claim28

## [Claim 31]

method. where aforementioned nitriding agent ammonia, hydrazine, azidization hydrogen, t-butyl amine, is selected from group which includes isopropyl amine, and these combinations, states in Claim28

## [Claim 32]

method. where aforementioned K conversion agent is selected from silane, disilane, chlorosilane, silyl amine, and sill aza n and group which includes these combinations states in Claim28

## [Claim 33]

Aforementioned substrate including step which is exposed to the sequence of alternate pulse of gas where 3 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas is reductant, method. which is stated in Claim24

## [Claim 34]

Aforementioned substrate including step which is exposed to the sequence of alternate pulse of gas where 3 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas is nitriding agent, method. which is stated in Claim24

## [Claim 35]

Aforementioned substrate including step which is exposed to the sequence of alternate pulse of gas where 4 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas being oxidant, furthermore another gas, precursor where option evaporates and, method. which is selected from group which includes precursor where precursor raw material mixture which is stated in Claim 1 evaporates states in the Claim24

## [Claim 36]

Aforementioned substrate including step which is exposed to



スのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの 1 つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項 1 記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項 24 記載の方法。

#### 【請求項 37】

前記基板を 4 つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの 1 つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、請求項 1 記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、請求項 24 記載の方法。

#### 【請求項 38】

前記基板を 5 つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに晒すステップを含み、前記ガスの 1 つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが任意の気化されたシリコン含有前駆物質と、請求項 1 記載の前駆原料混合物の気化されたシリコン含有前駆物質とを含むグループから選択される、請求項 24 記載の方法。

#### 【請求項 39】

前記基板が、半導体基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、シリコン含有半導体基板、セラミック、絶縁体上シリコン基板、Ge 基板、SiGe 基板、GaAs 基板、及びこれらの混合体または多層を含むグループから選択される、請求項 24 記載の方法。

#### 【請求項 40】

前記電子素子がトランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、または相互接続構造である、請求項 25 記載の方法。

#### 【請求項 41】

底部電極と、誘電体層と、頂部電極層と、任意の誘電体緩衝層とを含む、積層またはトレンチ・コンデンサ構造を形成する方法であって、前記コンデンサがプラグ及び任意の導電バリアを介

the sequence of alternate pulse of gas where 4 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas being nitriding agent, furthermore another gas, precursor where option evaporates and, method. which is selected from group which includes precursor where precursor raw material mixture which is stated in Claim 1 evaporates states in the Claim 24

#### [Claim 37]

Aforementioned substrate including step which is exposed to the sequence of alternate pulse of gas where 4 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas being reductant, furthermore another gas, precursor where option evaporates and, method. which is selected from group which includes precursor where precursor raw material mixture which is stated in Claim 1 evaporates states in the Claim 24

#### [Claim 38]

Aforementioned substrate including step which is exposed to the sequence of alternate pulse of gas where 5 or more differs, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas being reductant, furthermore silicon-containing precursor where another gas evaporates option and, method. which is selected from group which includes silicon-containing precursor where precursor raw material mixture which is stated in Claim 1 evaporates states in the Claim 24

#### [Claim 39]

method. where aforementioned substrate, semiconductor substrate, dielectric, metal, organic group board, silicon substrate, Ge group board and SiGe group board on glass, metal oxide, plastic \* polymer substrate, silicon-containing semiconductor substrate, ceramic, insulator, is selected from group which includes GaAs substrate, and these mixture or multilayer, states in the Claim 24

#### [Claim 40]

Aforementioned electronic element is transistor, condenser, diode, resistor, switch, light emitting diode, laser, metallization structure, or mutual connection structure, method. which is stated in Claim 25

#### [Claim 41]

With method which includes dielectric buffer layer of bottom part electrode and dielectric layer and head electrode layer and option, forms laminate or trench \* condenser structure, the aforementioned condenser through conduction baria of

して下側の回路に接続されるものにおいて、前記コンデンサ構造の少なくとも 1 つの構成要素が、請求項 24 記載の方法により付着される方法。

【請求項 42】

前記任意の誘電緩衝層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、これらの合金、混合物または多層、及び複合要素金属酸化物を含むグループから選択される、請求項 41 記載の方法。

【請求項 43】

前記誘電体が強誘電材料である、請求項 41 記載の方法。

【請求項 44】

前記プラグ材料が、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項 41 記載の方法。

【請求項 45】

前記導電バリアが、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{TiAlN}$ 、 $\text{TiSiN}$ 、 $\text{TaWN}$ 、 $\text{TiWN}$ 、 $\text{TaAlN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{TaTiN}$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{OsO}_x$ 、 $\text{MoSi}$ 、 $\text{TiSi}$ 、 $\text{ReO}_2$ 、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物及び多層を含むグループから選択される、請求項 41 記載の方法。

【請求項 46】

前記底部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaSrCoO}_3$ 、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項 41 記載の方法。

【請求項 47】

前記誘電体層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、複合要素金属酸化物、化学式  $\text{ABO}_3$  を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここで B が、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cu を含むグループから選択される金属を含む、少なくとも 1 つの酸性酸化物であり、A が約 1 乃至約 3 の正の形式電荷を有する少なくとも 1 つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオ

plug and option, in those which are connected to circuit of underside, constituent of the at least one of aforementioned condenser structure, method. which deposits by the method which is stated in Claim 24

[Claim 42]

method. where induced electricity buffer layer of aforementioned option, is selected from group which includes these alloy, blend or the multilayer, and compound element metal oxide of  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、, states in Claim 4 1

[Claim 43]

Aforementioned dielectric is ferroelectric material, method. which is stated in Claim 4 1

[Claim 44]

method. where aforementioned plug charge, is selected from the group which includes polysilicon, W, Mo, Ti, Cr, Cu, and these dope or undoped alloy, blend, and the multilayer, states in Claim 4 1

[Claim 45]

method. where aforementioned conduction baria, is selected from group which includes  $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{TiAlN}$ 、 $\text{TiSiN}$ 、 $\text{TaWN}$ 、 $\text{TiWN}$ 、 $\text{TaAlN}$ 、 $\text{NbN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{TaTiN}$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{OsO}_x$ 、 $\text{MoSi}$ 、 $\text{TiSi}$ 、 $\text{ReO}_2$ 、and these dope or undoped alloy, blend and multilayer, states in Claim 4 1

[Claim 46]

method. where aforementioned bottom part electrode, is selected from group which includes polysilicon, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ru, Ir, Rh,  $\text{IrO}_x$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaSiN}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaSrCoO}_3$ 、and these dope or undoped alloy, blend, and multilayer, states in Claim 4 1

[Claim 47]

Aforementioned dielectric layer, is selected from group which includes perovskite type oxide which possesses  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、compound element metal oxide、Chemical Formula  $\text{ABO}_3$ 、B, includes metal which is selected from group which includes the Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu here, with acidic oxide of at least one, with additional cation of at least one where A has positive form electric charge of approximately 1 to approximately 3, aforementioned oxide, method. which is selected from group which includes strontium titanate \* barium, zirconic acid strontium \* barium, hafnium acid strontium \* barium, lead titanate, aluminic acid yttrium, aluminic acid lanthanum, zirconium titanate lead, tantalic acid bismuth \* strontium, niobic acid

ブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーブ・ケイ酸塩、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項 41 記載の方法。

【請求項 48】

前記頂部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>x</sub>、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、TaSiN<sub>3</sub>、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、または多層を含むグループから選択される、請求項 41 記載の方法。

【請求項 49】

誘電体層内にエッチングされたトレンチ及びバイアと、誘電体と配線材料との間の任意のバリア材料と、配線材料とを含む、配線構造を形成する方法であって、前記配線構造の少なくとも 1 つの構成要素が、請求項 24 記載の方法により付着される方法。

【請求項 50】

前記誘電体層が、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項 49 記載の方法。

【請求項 51】

前記任意のバリア材料が、WN、TiN、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項 49 記載の方法。

【請求項 52】

前記配線材料が、ポリシリコン、Al、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及び及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項 49 記載の方法。

【請求項 53】

ソース及びドレイン領域と、前記ソース領域とドレイン領域の間のチャネル領域と、前記チャネル領域上に位置合わせされるゲート誘電体と、前記ゲート誘電体上に位置合わせされるゲート電極とを含む電子素子を形成する方法であって、前記電子素子の少なくとも 1 つの構成要素が、請求項 24 記載の方法により付着される方

bismuth \* strontium、 bismuth titanate、 silicic acid lanthanum、 silicic acid yttrium、 silicic acid hafnium、 zirconium silicate、 rare earth dope \* silicate、 and these dope or undoped alloy、 blend、 and multilayer, states in Claim 41

[Claim 48]

method. where aforementioned head electrode, is selected from group which includes polysilicon、 Ni、 Pd、 Pt、 Cu、 Ag、 Au、 Ru、 Ir、 Rh、 IrO<sub>x</sub>、 Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、 TaSiN<sub>3</sub>、 Ta、 SrRuO<sub>3</sub>、 LaSrCoO<sub>3</sub>、 and these dope or undoped alloy、 blend、 or multilayer, states in Claim 41

[Claim 49]

With-method which includes barrier material charge and metallization material of the option between trench and via and dielectric and metallization material which etching are done inside dielectric layer, forms metallization structure, constituent of at least one of aforementioned metallization structure, method. which deposits by method which is stated in Claim 24

[Claim 50]

method. where aforementioned dielectric layer, is selected from group which includes SiO<sub>2</sub>、 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 silicic acid phosphorus \* glass、 metal oxide、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 and these dope or undoped alloy、 blend、 and multilayer, states in Claim 49

[Claim 51]

method. where barrier material charge of aforementioned option, is selected from group which includes WN、 TiN、 Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、 SiO<sub>2</sub>、 SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 silicic acid phosphorus \* glass、 metal oxide、 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 and these dope or undoped alloy、 blend、 and multilayer, states in Claim 49

[Claim 52]

method. where aforementioned metallization material, states polysilicon、 Al、 W、 Mo、 Ti、 Cr、 Cu、 and and is selected from group which includes these dope or undoped alloy、 blend、 and multilayer, in Claim 49

[Claim 53]

In source and drain domain and aforementioned source domain and channel domain between drain domain and on aforementioned channel domain positioning on the gate dielectric and aforementioned gate dielectric which are done positioning with the method which forms electronic element which includes gate electrode which is done, constituent of at least one of aforementioned electronic element, method.

法。

【請求項 54】

前記ゲート誘電体が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、複合要素金属酸化物、化学式  $\text{ABO}_3$  を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここで B が、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cu を含むグループから選択される金属を含む、少なくとも 1 つの酸性酸化物であり、A が約 1 乃至約 3 の正の形式電荷を有する少なくとも 1 つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーパ・ケイ酸塩、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項 53 記載の方法。

【請求項 55】

前記ゲート誘電体が 2 つ以上の層から構成される、請求項 53 記載の方法。

【請求項 56】

前記ゲート電極が、ポリシリコン、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr、Ni、Pt、Be、Ir、Te、Re、Rh、W、Mo、Cr、Fe、Pd、Au、Rh、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、請求項 53 記載の方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は付着方法に関し、特に、化学蒸着 (CVD: chemical vapor deposition) 及び原子層付着 (ALD: atomic layer deposition) プロセスにおいて有用な前駆原料混合物に関する。

本発明はまた、本発明の前駆原料混合物から付着される少なくとも 1 つの膜、層または被覆を含む電子素子を形成する方法に関する。

【0002】

which deposits by method which is stated in Claim 24

[Claim 54]

Aforementioned gate dielectric, is selected from group which includes perovskite type oxide which possesses  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、compound element metal oxide、Chemical Formula  $\text{ABO}_3$ 、B, includes metal which is selected from group which includes the Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cu here, with acidic oxide of at least one, with additional cation of at least one where A has positive form electric charge of approximately 1 to approximately 3, aforementioned oxide, method. which is selected from group which includes strontium titanate \* barium、zirconic acid strontium \* barium、hafnium acid strontium \* barium、lead titanate、aluminic acid yttrium、aluminic acid lanthanum、zirconium titanate lead、tantallic acid bismuth \* strontium、niobic acid bismuth \* strontium、bismuth titanate、silicic acid lanthanum、silicic acid yttrium、silicic acid hafnium、zirconium silicate、rare earth dope \* silicate、and these dope or undoped alloy、blend、and multilayer, states in Claim 53

[Claim 55]

method. where aforementioned gate dielectric is formed from layer of 2 or more, states in Claim 53

[Claim 56]

method. where aforementioned gate electrode, is selected from group which includes polysilicon、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr、Ni、Pt、Be、Ir、Te、Re、Rh、W、Mo、Cr、Fe、Pd、Au、Rh、Ti、Cr、Cu、and these dope or undoped alloy、blend、and multilayer, states in Claim 53

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

this invention regards attachment method, it regards useful precursor raw material mixture especially, the chemical vapor deposition (CVD: chemical vapor deposition) and in atomic layer deposit (ALD: atomic layer deposition) process.

In addition as for this invention, it regards method which forms the electronic element which includes film、layer or coating of at least one which deposits from precursor raw material mixture of this invention.

【0002】

## 【従来の技術】

性能を改善するために半導体素子の寸法が縮小すると、膜厚をより薄く均一な寸法に管理する必要性が増加する。

寸法が縮小するとき、厚さの均一性は、隣接素子とのオーバーラップを最小化するために重要である。

均一性の改善は、浅ソース/ドレイン拡散(0.25  $\mu$  m)を利用する現行技術において重要である。

浅い拡散は、酸化物を通じる打込みにより獲得されるので、その酸化物の厚さの不均一性は、不均一なソース/ドレイン拡散深さを生じ、素子性能を劣化させる。

厚さの均一性の改善はまた、エッチングの間に、膜の均一性に直接依存するオーバーエッチングを最小化するために重要である。

## 【0003】

半導体アプリケーションにおいて、CVD または ALD により付着されるほとんどの膜は、キャリア・ガスを生(すなわち溶媒の無い)前駆物質を通じて高温で泡立てる従来のバブラ(bubbler)技術を用いて成長され、この場合、均一な前駆フラックスを膜に巡らせるためには、前駆物質の蒸気圧が一定であることが望まれる。

しかしながら、蒸気圧は温度に直接関係するので、従来のバブラ技術は、ランの間またはランとランの間に、バブラ温度を最小変化に維持することを要求されるという欠点を有する。

前駆フラックスの変動は、膜成長速度の変化につながるということが知られている。

個体化合物は、時間の経過に伴い焼結し、表面領域を変化させることが知られており、ランとランの間の膜成長速度の不均一を生じる。

焼結は液体前駆物質にとっては問題でないが、時間の経過につれ、液体前駆物質は、それに課せられる熱サイクル及び熱負荷により劣化し得る。

更に、高温では、分解プロセスが加速される。

従来のバブラ内での気化の間の前駆物質の高温、並びに熱サイクルは、時間の経過に伴う、前駆物質の早期劣化に寄与する。

## [Prior Art]

When dimension of semiconductor element reduces in order to improve performance, the necessity which manages film thickness thinner in uniform dimension increases.

When dimension reduces, uniformity of thickness is important in order minimization to do overlap of adjacent element.

Improvement of uniformity is important shallow in current technology which utilizes source/drain scattering (0.25  $\mu$  m).

Because shallow scattering is acquired by insertion which leads the oxide, inhomogeneity of thickness of oxide causes nonuniform source/drain scattering depth, element performance deteriorates.

In addition as for improvement of uniformity of thickness, between the etching, it is important in order minimization to do overetching which depends on uniformity of film directly.

## [0003]

Most film which deposit in semiconductor application, by CVD or ALD growmaking use of conventional bubbler (bubble r) technology which is beaten with high temperature, the carrier \* gas via raw (Namely there is not a solvent.) precursor in this case, reflect upon uniform precursor flux to the film, for, vapor pressure of precursor is fixed, it is desired densely.

But, because vapor pressure is related to temperature directly, conventional bubbler technology, has deficiency that between or run and run the run, bubbler temperature is maintained densely is required to minimum change.

Fluctuation of precursor flux is connected to change of film-growing speed, it is known densely.

You sinter any individuation combination things, attendant upon passage of time, change densely to have been known surface domain, nonuniform of film-growing speed between run and run is caused.

Sintering is not problem for liquid precursor. Accompanied by passage of time, liquid precursor can deteriorate with heat cycle and thermal load which are assigned to that.

Furthermore, with high temperature, decomposition process accelerates.

It accompanies high temperature, and heat cycle of precursor during evaporation inside conventional bubbler, passage of time, it contributes to early stage deterioration of precursor.

前駆物質は配位子再配列、クラスタ形成または酸化により、それらの化学状態を変化させる。

前駆物質は、前駆物質を通じて気泡化される浄化不十分なキャリア・ガスや、空気漏れ、またはバブラ壁上で吸収される水及び酸素を通じて、バブラ内に不用意に導入され得る水または酸素と反応し得る。

#### [0004]

従来のバブラ技術において一般に使用され、前述の不都合を被る前駆物質の例には、水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、リン化合物、硝酸塩、ハロゲン化物、アルコキシド、シロキシド及びシリルが含まれる。

アルキルアミン・アランなどの熱的に不安定な水素化物は、CVD 及び ALD にとって特に魅力的である。

なぜなら、それらの高反応性は通常、低い熱処理温度に通じて不純物混入を低減するからである。

残念ながら、アルキルアミン・アランは保存、移送及び気化の間に周知のように不安定であり、その結果、膜の再現性は悪い。

トリメチルアミン・アラン、トリエチルアミン・アラン、及びジエチルメチルアミン・アランなどのアルキルアミン・アランは、保存の間、及び CVD 反応炉への移送の間に 40 deg C 以上で分解することが知れている。

前駆物質を室温以下で保存し、分解を最小化するためには、注意が必要である。

従って、移送及び気化温度は、前駆物質の熱分解により制限される(例えば、Dario M.Frigo 及び Gerbrand J.M.van Eijden による "Chemistry of Materials"、1994、6、190-195、並びに C.E.Chrysosou 及び C.W.Pitt による "Applied Physics A Materials Science and Processing"、vol.65、1997、469-475 を参照)。

#### [0005]

熱的に不安定な前駆物質の別の例には、(シクロペンタジエニル)Cu(PEt<sub>3</sub>)などの Cu(I)化合物があり、これは 70 deg C 程度の低い温度で、PEt<sub>3</sub>を失い分解することが知られている。

他の例には、トリメチルインジウム及びトリエチルインジウムなどのアルキルがある。

トリエチルインジウムは液体であり、バブラ内において室温で分解することが知られている。

precursor those chemistry state changes with ligand rearrangement、cluster formation or oxidation .

precursor can react with water or oxygen which can be introduced inside bubbler carelessly via purification insufficient carrier \* gas and air leak、 or are absorbed on bubbler wall water and oxygen which bubbling are done via precursor.

#### [0004]

It is used generally in conventional bubbler technology, hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, phosphorus compound, nitrate salt, halide, alkoxide, siloxide and silyl are included in example of precursor which receives aforementioned undesirable.

unstable hydrogenation product is especially attractive in alkyl amine \* alane or other thermal for CVD and the ALD.

Because because, those high reactivity usually, leading to low heat treatment temperature, decrease impurity introduction.

Regrettable, as for alkyl amine \* alane during retention, transport and evaporation widely known way with unstable, as a result, the reproducibility of film is bad.

During retention, and during transport to CVD reaction furnace it disassembles you have known trimethyl amine \* alane, triethylamine \* alane, and diethyl methylamine \* alane or other alkyl amine \* alane, densely with 40 deg C or greater.

In order retains precursor with room temperature or less, disassembly minimization too, note is necessary.

Therefore, as for transport and vaporization temperature, it is restricted by the pyrolysis of precursor (With for example Dario M.Frigo and Gerbrand J.M.van Eijden you refer to "Applied Physics A Materials Science and processing", vol.65, 1997, 469-475 with "Chemistry of Materials", 1994, 6, 190-195, and C.E.Chrysosou and C.W.Pitt ).

#### [0005]

In thermal, there is a (cyclopentadienyl) Cu (PEt<sub>3</sub>) or other Cu (I) compound as another example of unstable precursor, with temperature whose 70 deg C extent are low, it loses the PEt<sub>3</sub> and it disassembles this is known densely.

There is a trimethyl indium and a triethyl indium or other alkyl as other example.

With liquid, it disassembles triethyl indium you have known densely with room temperature in inside bubbler.

トリメチルインジウムは室温では固体であり、時間の経過に伴い、有効蒸気圧の変化が観測され、成長結果の望ましくない不均一性及び非再現性を生じる (G.B.Stringfellow による "Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice", San Diego, CA: Academic Press, 1989 を参照)。

[0006]

他の例にはアルコキシドが含まれ、これは時間の経過に伴う配位子再配列、加水分解、オリゴメリゼーション、環形成、クラスタ形成及び酸化により、化学状態を変えることが知られている。

従来のバブラ技術で遭遇する高温において、これらの分解プロセスは加速される。

更にアルコキシドは、特に水及び酸素不純物に敏感であり、これらは前駆物質を通じて気泡化される浄化不十分なキャリア・ガスや、空気漏れ、またはバブラ壁上で吸収される水及び酸素を通じてバブラ内に不用意に導入され得る。

加水分解反応が発生し得、これらの反応が、従来のバブラ技術において一般に遭遇する高温において加速される。

アルコキシドはまた、時間と共に相互変化する多くの異性体形態で存在し得、その結果、可変の蒸気圧を生じる。

例えば、アルミニウム・イソプロポキシドは、異性体間のゆっくりした相互変換速度により、多数の異性体形態で存在する。

これらの異性体の蒸気圧は大きく変化するため、この化合物から成長される  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の付着速度を、従来のバブラ技術を用いて制御することを困難にする (R.G.Gordon, K.Kramer, X.Liu による MRS Symp Proc. Vol.446, 1997, p.383 を参照)。

[0007]

他の例には、アルコキシドと同様に振る舞うアミドがあり、これは配位子再配列、加水分解、酸化、オリゴメリゼーション、及び環形成の傾向があり、幾つかの相互変換可能な異性体形態で存在し、時間の経過に伴い、再現不能な蒸気圧を生成する。

他の例には、硝酸チタン、硝酸ジルコニウム及び硝酸ガリウムなどの無水金属硝酸塩が含まれる。

これらの錯体は空気及び水に敏感であり、約 100 deg C の温度で分解することが知られてい

As for trimethyl indium with room temperature with solid, change of the effective vapor pressure is observed attendant upon passage of time, inhomogeneity whose result of growth is not desirable and non-reproducibility is caused, (You refer to "Organometallic Vapor-phase Epitaxy: Theory and Practice", San Diego, CA: Academic Press, 1989 with G.B. Stringfellow).

[0006]

alkoxide is included by other example, this changes chemistry state by ligand rearrangement, hydrolysis, oligomerization, ring formation, cluster formation and oxidation which accompany passage of time, it is informed densely.

These decomposition process accelerate in high temperature which encounters with conventional bubbler technology.

Furthermore as for alkoxide, being sensitive to especially water and oxygen impurity, as for these it can be introduced inside bubbler carelessly via purification insufficient carrier gas and air leak, or are absorbed on bubbler wall water and oxygen which bubbling are done via precursor.

hydrolysis reaction can occur, these reactions, accelerate in high temperature which encounters generally in conventional bubbler technology.

In addition as for alkoxide, with time it changes mutually with many isomeric form conditions to be possible to exist, as a result, vapor pressure of variable is caused.

for example aluminum isopropoxide exists with multiple isomeric form condition with mutual rate of change which between of isomer does slow.

In order to change largely, it controls vapor pressure of these isomer densely it makes difficult deposition rate of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  which grows from this compound, making use of conventional bubbler technology, (You refer to MRS Symp Proceedings Vol.44 6, 1 997, p.383 with R.G.Gordon, K.Kramer, X. Li u).

[0007]

There is an amide which, it shakes in same way as alkoxide as another example and whirled, this is a tendency of ligand rearrangement, hydrolysis, oxidation, oligomerization, and ring formation, exists with several mutual change possible isomeric form conditions, forms the reproduction impossible vapor pressure attendant upon passage of time.

titanium nitrate, zirconium nitrate and gallium nitrate or other anhydride metal nitrate salt are included in other example.

Being sensitive to air and water, it disassembles these complex it is known densely with temperature of



る。

VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 及び CrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> などの金属オキソ硝酸塩は、空気及び水に敏感であることに加え、光に敏感であり 0 deg C で保存されるべきである。

これについては、例えば、D.G.Colombo、D.C.Gilmer、V.G.Young、S.A.Campbell 及び W.L.Gladfelter による "Chemical Vapor Deposition", 1998、4、No.6、1998、P.220 で開示されている。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

CVD 成長のために、溶液内に溶解された前駆物質を含む β ジケトネートを使用することについては、既に述べられている。

米国特許第 5204314 号、同第 5225561 号、同第 5280012 号、同第 5453494 号、及び同第 5919522 号は、少なくとも 1 個の β ジケトネート配位子または β ジケトネート誘導体に結合される Ca、Sr または Ba 錯体を含む溶液を用いて、Ca、Sr または Ba を成長させる方法について開示している。

米国特許第 5555154 号は、テトラヒドロフラン内に Pb、Zr 及び Ti ジピバロイルメタネートを含む溶液を使用する場合の化学蒸着による PbZrTiO<sub>3</sub> の成長について開示している。

米国特許第 5677002 号及び同第 5679815 号は、少なくとも 1 個の β ジケトネート配位子または β ジケトネート誘導体に結合される Nb 及び Ta の溶液を用いて、膜を含むタンタル及びニオブを成長させる方法について開示する。

米国特許第 5698022 号は、ランタニド金属/リン酸化物膜の化学蒸着に有用な前駆物質組成を教示しており、これは溶媒内のランタニド金属 β ジケトネート及びリン含有配位子から成る前駆化合物を含む。

米国特許第 5783716 号は、少なくとも 1 個の β ジケトネート配位子または β ジケトネート誘導体に結合される Pt 錯体を含む溶液を用いて、CVD により Pt を成長させる方法について開示する。

米国特許第 5820664 号は、化学蒸着に有用な金属原料試薬溶液について開示しており、これは少なくとも 1 個の β ジケトネート配位子または β ジケトネート誘導体に配位結合される金属を含む金属配位錯体を含む。

approximately 100 deg C.

VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and CrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as for <sup><sub>2</sub> or other metal oxo nitrate salt, being sensitive to light in addition to being sensitive to air and water, it is good to be retained with 0 deg C.</sup>

Concerning this, with for example D.G. Colombo, D.C. Gilmer, V.G. Young, S.A. Campbell and W.L. Gladfelter it is disclosed with the "Chemical Vapor Deposition", 1998, 4, No. 6, 1998, P.220.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention]

For CVD growth, it is already expressed concerning using the; β diketone which includes precursor which is melted inside solution.

Have disclosed Ca, Sr or Ba concerning method which grows U.S. Patent 5204 31 4 number, same No. 5225561 number, same No. 5280012 number, same No. 5453494 number, and same No. 5919522 number making use of solution which includes Ca, Sr or Ba complex which is connected to the; β diketone ligand or the; β diketone derivative of at least one.

It discloses U.S. Patent 5555154 number, with chemical vapor deposition when solution which includes Pb, Zr and Tidi pivaloyl meta nee jp7 inside tetrahydrofuran is used concerning growth of Pb ZrTiO<sub>3</sub>.

U.S. Patent 5677002 number and same No. 5679815 number disclose tantalum and niobium which include film making use of solution of Nb and the Ta which are connected to the; β diketone ligand or the; β diketone derivative of the at least one, concerning method which grows.

U.S. Patent 5698022 number has instructed useful precursor composition to chemical vapor deposition of lanthanide metal/phosphorus oxide membrane, this includes lanthanide metal; β diketone inside solvent and the precursor compound which consists of phosphorus content ligand.

Discloses Pt concerning method which grows U.S. Patent 5783716 number making use of solution which includes Pt complex which is connected to the; β diketone ligand or the; β diketone derivative of at least one, with CVD.

We disclose U.S. Patent 5820664 number, in chemical vapor deposition concerning useful metal starting material reagent solution, this includes metal coordination complex which includes metal which coordinate bond is done in the; β diketone ligand or the; β diketone derivative of at least one.



米国特許第 5900279 号は、錯体の配位子の 1 つ内に溶解される  $\beta$  ジケトネート含有前駆物質から成る溶液を開示する。

米国特許第 5916359 号は、2 つの異なる  $C_6-C_{12}$  アルカンと、グリム・ベースの溶媒またはポリアミンの 3 成分溶液内に溶解される、Sr、Bi、Ta の  $\beta$  ジケトネート含有前駆物質を含む前駆物質組成を用いて、CVD により  $SrBi_2Ta_2O_9$  を成長させる方法を開示する。

米国特許第 5980983 号は、金属含有膜の付着のために、金属  $\beta$  ジケトネートの混合物の使用を開示する。

$\beta$  ジケトネート前駆物質の様々な開示にも関わらず、 $\beta$  ジケトネート含有前駆物質は、錯体分解経路を有することが知られており、それにより相当量の炭素または他の不要な不純物が結果の膜に組み込まれる。

[0009]

米国特許第 5900279 号は、CVD にとって有用な溶液を教示しており、これは基本的に金属有機化合物の配位子から成る液体に追加される金属有機化合物を含む。

例えば、 $M(\beta$  ジケトネート) を  $\beta$  ジケトン内で溶解する。

この引例は、膜形成のための前駆物質の分解の間に過剰な配位子が存在する欠点を被る。

配位子溶媒は、前駆物質及び前駆物質分解フラグメントと同一の分解経路を取る傾向があり、従って、気相でのまたは膜表面での前駆物質の分解を妨げる。

気化された前駆物質、部分的に分解された前駆物質、気化された配位子溶剤、及びその分解副産物との間の気相反応が発生し得、前駆物質の揮発性の低下、気化器及び反応炉内での微粒子形成、及び結果的に再現不能な成長速度を生じ得る。

[0010]

従来の付着プロセスに関する欠点を鑑み、付着プロセスを継続的に開発する必要性があり、様々な電子素子において使用される薄く付着された層または膜を形成するために、新たに改善された前駆原料混合物を使用することが望ましい。

[0011]

本発明は、CVD 及び ALD アプリケーションにとって有用な前駆原料混合物、本発明の前駆原

U.S. Patent 5900279 number discloses solution which consists of the;be diketonate content precursor which is melted inside one of ligand of the complex.

$SrBi_2Ta_2O_9$  method which grows is disclosed making use of precursor composition where U.S. Patent 5916359 number, 2 is melted in solvent of  $C_6-C_{12}$ alkane and the  $\beta$  rim \* base which differ, or inside 3 component solution of polyamine includes the;be diketonate content precursor of Sr、Bi、Ta, with CVD .

U.S. Patent 5980983 number, for depositing metal-containing membrane, discloses use of blend of metal;be diketonate.

In spite of various disclosures of the;be diketonate precursor, the;be diketonate content precursor has complex decomposition pathway, it is informed densely, carbon or other unnecessary impurity of equivalent amount is installed in film of result by that.

[0009]

U.S. Patent 5900279 number has instructed useful solution for CVD, this includes organometallic compound which is added to liquid which consists of ligand of organometallic compound in basic.

for example  $M(\beta$  diketonate ) is melted inside the;be diketone.

This citation receives deficiency where excessive ligand exists during disassembly of precursor for film formation.

ligand solvent as precursor and precursor disassembly fragment to be a tendency which takes same decomposition pathway, therefore, with gas phase or obstructs the disassembly of precursor with film surface.

precursor, partially which evaporates precursor, which was disassembled vapor phase reaction between ligand solvent, and its disassembly byproduct which evaporate can occur, in fine particle formation, and resulting inside decrease, vaporizer and reaction furnace of volatility of precursor cause reproduction impossible growth rate can.

[0010]

deficiency regarding conventional deposition process is considered, there is a necessity which develops deposition process in continual, is used uses precursor raw material mixture which is improved in order to form layer or film which deposits thin, a new in various electronic element densely is desirable.

[0011]

As for this invention, making use of precursor raw material mixture of useful precursor raw material mixture, this

JP2002060944A

料混合物を用いて、膜(同様に層、被覆及び多層)を成長させる方法、及び、本発明により付着された膜を組み込む電子素子を形成する方法に関する。

本発明により形成される好適な電子素子には、トランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、相互接続構造、または本発明の膜が組み込まれる任意の他の構造が含まれる。

[0012]

[課題を解決するための手段]

特に、本発明の前駆原料混合物は、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素から成る少なくとも 1 つの前駆物質を含み、これに水素化物、アルキル、アルケニル、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、少なくとも 1 個の配位子が結合される。

配位子は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される不活性液体内に溶解、乳化または浮遊される。

前駆原料混合物は溶液、エマルション(乳濁液)またはサスペンション(懸濁液)であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。

[0013]

本発明はまた、本発明の前駆原料混合物を用いて、基板上に膜を成長させる CVD または ALD 法に関する。

膜形成方法は、前駆原料混合物内の前駆物質を気化するステップと、気化された前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む。

この点に関し、不活性液が前駆物質と一緒に気

invention for CVD and ALD application, film (In same way layer, coating and multilayer) method of growing. It regards method which forms electronic element which installs film which deposits and, by this invention.

Other structure of option where transistor, condenser, diode, resistor, switch, light emitting diode, laser, metallization structure, mutual connection structure, or film of this invention is installed is included in preferred electronic element which is formed by the this invention.

[0012]

[Means to Solve the Problems]

Especially, precursor raw material mixture of this invention, including precursor of at least one which consists of element, which is selected from group which includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi, in this hydrogenation product, alkyl, alkenyl, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, ligand of at least one is connected.

ligand aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, melts inside inert liquid which is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend is emulsified or floats.

precursor raw material mixture solution, emulsion (emulsion) or with suspension (suspension), is formed from blend of solid phase, liquid phase and gas phase, these is dispersed over blend entirety.

[0013]

In addition as for this invention, film it regards CVD or the ALD method which grows on substrate making use of precursor raw material mixture of this invention.

film formation method, precursor inside precursor raw material mixture step which evaporates and, component of precursor which evaporates depositing on substrate, includes step which forms film.

It regards this point, inactivity liquid is not necessary to

化されても、気化されなくてもよい。

1 実施例では、不活性液が前駆物質と一緒に気化される。

本発明の別の実施例では、不活性液は気化されず、反応炉から液体の形態で転送される。

#### 【0014】

本発明の別の態様は、本方法により付着される 1 つ以上の層を組み込む多層構造の形成に関する。

#### 【0015】

更に本発明の別の態様は、少なくとも 1 つの構成要素が本発明の前駆原料混合物から導出される、複合要素膜(multicomponent film)の形成に関する。

#### 【0016】

更に本発明の別の態様には、次のものが含まれる。

すなわち、本方法により付着される膜を組み込む電子構造の形成。

図 1 に示されるように、本方法により付着される膜を組み込み、単一基板上に形成される n 型電界効果トランジスタ(NFET)及び p 型電界効果トランジスタ(PFET)の両方を含む、相補型金属酸化膜半導体(CMOS)集積回路論理素子の形成。

図 2 に示されるように、本方法により付着される膜を組み込む集積回路コンデンサの形成。

図 4 に示されるように、本方法により付着される膜を組み込む集積回路配線構造の形成。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

前述のように、本発明は CVD または ALD に有用な前駆原料混合物に関し、この混合物は、i) 本発明の少なくとも 1 個の前駆物質と、ii) 不活性液とを含む。

#### 【0018】

前駆物質は、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素を含む任意の化合物とし

evaporateevaporating and in precursor and simultaneous.

With 1 Working Example, inactivity liquid evaporates in precursor and simultaneous.

With another Working Example of this invention, as for inactivity liquid.it does notevaporate, from reaction furnace is transferred with morphological form of liquid.

#### 【0014】

Another embodiment of this invention regards formation of multilayer structure which installs layer of one or more which deposits by this method .

#### 【0015】

Furthermore as for another embodiment of this invention, constituent of at least one is guided from precursor raw material mixture of this invention, it regards formation of thecompound element membrane (multicomponent film ).

#### 【0016】

Furthermore, following ones are included in another embodiment of this invention.

Formation of electron structure which installs film which deposits by main method of namely,

As shown in Figure 1, film which deposits by this method is installed, n-type electric field effect transistor which is formed on single substrate (NFET ) and both of p-type electric field effect transistor (PFET ) is included, formation of complementary type oxidized metal film semiconductor (CMOS ) integrated circuit logic element.

As shown in Figure 2, formation of integrated circuit condenser which installs film which deposits by this method .

As shown in Figure 4, formation of integrated circuit metallization structure which installs film which deposits by this method .

#### 【0017】

##### [Embodiment of the Invention]

Aforementioned way, this invention regards useful precursor raw material mixture in CVD or ALD, this blend, includes precursor and ii)inactivity liquid of at least one of i)this invention.

#### 【0018】

precursor to be defined, as compound of option which includes the element which is selected from group which includes Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb and Bi

て定義され、これに水素化物(H)、アルキル(CR<sub>3</sub>)、アルケニル(CRCR<sub>2</sub>)、シクロアルケニル、アリール、アルキン(CCR)、カルボニル(CO)、アミド(NR<sub>2</sub>)、イミド(NR)、ヒドラジド(NRNR<sub>2</sub>)、リン化物(PR<sub>2</sub>)、ニトロシル(NO)、ニトリル(NO<sub>2</sub>)、硝酸塩(NO<sub>3</sub>)、ニトリル(RCN)、イソニトリル(RNC)、ハロゲン化物(F、Cl、Br または I)、アジド(N<sub>3</sub>)、アルコキシ(OR)、シロキシ(OSiR<sub>3</sub>)、シリル(SiR<sub>3</sub>)、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、少なくとも1個の配位子が結合される。

そして、気化器に送られると、前駆物質が容易に気体に変換される。

配位子のハロゲン化誘導体は、F、Cl、Br 及び I を含むグループから選択されるハロゲンによる、H 置換基の置換として定義される。

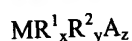
配位子のスルホン化誘導体は、S による O 置換基の置換として定義される。

配位子のケイ化誘導体は、Si による C 置換基の置換として定義される。

#### [0019]

本発明の前駆物質の一般化化学式は、次のように表される。

#### [数式 3]



#### [0020]

ここで M は、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、イソニトリル、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、同一のまたは異なる配位子である。

また、A は任意の配位的に結合または会合される配位子であり、ホスフィン(R<sub>3</sub>P)、亜リン酸塩((RO)<sub>3</sub>P)、アミン(R<sub>3</sub>N)、アルシン(R<sub>3</sub>As)、ステビン(R<sub>3</sub>Sb)、エーテル(R<sub>2</sub>O)、硫化物(R<sub>2</sub>S)、ニトリル(RCN)、イソニトリル(RNC)、アルケン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状

in this hydrogenation product (H), alkyl (CR<sub>3</sub>), alkenyl (CRCR<sub>2</sub>), cycloalkenyl, aryl, alkyne (CCR), carbonyl (CO), amide (NR<sub>2</sub>), imide (NR), hydrazide (NRNR<sub>2</sub>), phosphorus compound (PR<sub>2</sub>), nitrosyl (NO), nitrile (NO<sub>2</sub>), nitrate salt (NO<sub>3</sub>), nitrile (RCN), iso nitrile (RNC), halide (F, Cl, Br or I), azido (N<sub>3</sub>), alkoxy (OR), siloxy (OSiR<sub>3</sub>), silyl (SiR<sub>3</sub>), and it is selected from group which includes these halogenation, sulfonation, or the K. conversion derivative, ligand of at least one is connected.

When and, it is sent to vaporizer, precursor is converted to gas easily.

halogenation derivative of ligand with halogen which is selected from group which includes F, Cl, Br and I, is defined as substitution of Hsubstituent.

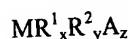
sulfonation derivative of ligand is defined with S as substitution of Osubstituent.

K. conversion derivative of ligand is defined with Si as substitution of Csubstituent.

#### [0019]

Popularization Chemical Formula of precursor of this invention is displayed, the following way.

#### [Mathematical Formula 3]



#### [0020]

Here as for M, with element which is selected from group which includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi, as for R<sup>1</sup> and the R<sup>2</sup>, hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), it is selected from group which includes iso nitrile, halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, the same or it is a ligand which differs.

In addition, A with ligand which coordination it is connected or is assembled, or of option, phosphine (R<sub>3</sub>P), phosphorous acid salt ((RO)<sub>3</sub>P), the amine (R<sub>3</sub>N), arsine (R<sub>3</sub>As), stibine (R<sub>3</sub>Sb), ether (R<sub>2</sub>O), sulfide (R<sub>2</sub>S), the nitrile (RCN), iso nitrile (RNC), alkene, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule,

分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール (ROH)、ホスフィン酸化物 ( $R_3PO$ )、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン、及び水を含むグループから選択される。

また、 $x \geq 1$ 、 $x+y$ =元素 M の原子価であり、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  である。

【0021】

本発明の好適な前駆物質は、容易に気化される化合物である。

特に、好適な前駆物質は、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、As または Sb 水素化物;

$Me_2AlH(NEtMe_2)$ ;

第 3 ブチルアルシン;

$(Me_3N)AlH_3$ ;

$(EtMe_2N)AlH_3$ ;

$(Et_3N)AlH_3$ ;

$CpWH_2$ ;

$Cp_2MoH_2$ ;

トリメチル-、トリエチル-、トリイソブチル-、トリ n プロピル-、トリイソプロピル-、トリ n ブチル-、トリネオペンチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、As または Sb;

テトラメチル-、テトラエチル-、テトラフェニル-、またはテトラ n ブチル-Si、Ge、Sn または Pb;

ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、As または Sb 水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp、アミド、ジメチルアミドまたはアジド;

トリエチル-、トリイソブチル-、トリ n プロピル-、トリイソプロピル-、トリ n ブチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、As または Sb トリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン;

ジメチル-またはジエチル-Zn、Cd または Hg;

$(neopentyl)_4Cr$ ;

$Et_3Pb(neopentoxyl)$ ;

$Cp_2Me_2Zr$ ;

$(MeNC)_2PtMe_2$ ;

$CpIr(C_2H_4)_2$ ;

ビス Cp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、Mg または Cr;

Schiff base, cycloalkene, alcohol (ROH), phosphine oxide ( $R_3PO$ ), is selected from group which includes alkylidene, nitrite, alkyne, and water.

In addition, with atomic valency of  $x \geq 1$ ,  $x+y$ =element M, it is a  $y \geq 0$ , and a  $z \geq 0$ .

[0021]

preferred precursor of this invention is compound which evaporates easily.

Especially, preferred precursor dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-B, Al, Ga, In, As or Sb hydrogenation product;

$Me_2AlH(NEtMe_2)$ ;

t-butyl arsine;

$(Me_3N)AlH_3$ ;

$(EtMe_2N)AlH_3$ ;

$(Et_3N)AlH_3$ ;

$CpWH_2$ ;

$Cp_2MoH_2$ ;

trimethyl-, triethyl-, triisobutyl-, tri npropyl-, tri isopropyl-, tri nbutyl-, tri neopentyl-, or ethyl dimethyl-B, Al, Ga, In, As or Sb;

tetramethyl-, tetraethyl-, tetra phenyl -, or tetra nbutyl-Si, Ge, Sn or Pb;

dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-B, Al, Ga, In, As or Sb hydrogenation product, chloride, fluoride, bromide, iodide, Cp, amide, dimethylamido or azido;

triethyl-, triisobutyl-, tri npropyl-, tri isopropyl-, tri nbutyl-, or ethyl dimethyl-B, Al, Ga, In, As or Sb trimethyl amine, diethyl methylamine, dimethyl ethylamine, or triethylamine;

dimethyl- or diethyl-Zn, Cd or Hg;

$(neopentyl)_4Cr$ ;

$Et_3Pb(neopentoxyl)$ ;

$Cp_2Me_2Zr$ ;

$(MeNC)_2PtMe_2$ ;

$CpIr(C_2H_4)_2$ ;

screw Cp-Co, Mo, Fe, Mn, Ni, Ru, V, Os, Mg or Cr;

JP2002060944A

または Cr;

ビスエチルベンゼン;

ビスベンゼン-Co、Mo または Cr;

トリフェニル-Bi、Sb または As;

トリビニルボロン;

トリス Cp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、  
Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb または Lu;

トリスアリルイリジウム;

CpCr(CO)<sub>2</sub>;Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>;CpCuPEt<sub>3</sub>;EtCpCuPEt<sub>3</sub>;

CpIn;

CpIr(シクロオクタジエン);

CpPd(アリル);

CpGaMe<sub>2</sub>;CpGaEt<sub>2</sub>;(シクロヘキサジエン)FeCO<sub>3</sub>;(シクロオクタテトラエン)FeCO<sub>3</sub>;

エチルフェロセン;

CpMn(CO)<sub>3</sub>;(シクロヘプタトリエン)Mo(CO)<sub>3</sub>;NdCp<sub>3</sub>;SmCp<sub>3</sub>;ScCp<sub>3</sub>;TbCp<sub>3</sub>;

TlCp;

TmCp<sub>3</sub>;Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>;(メシチレン)W(CO)<sub>3</sub>;CpRe(CO)<sub>3</sub>;CpRh(CO)<sub>2</sub>;Ir(アリル)<sub>3</sub>;Pt(アリル)<sub>2</sub>;

CpIr(シクロオクタネジオン);

screw ethyl benzene;

screw benzene-Co、Mo or Cr;

triphenyl-Bi、Sb or As;

tri vinyl boron;

tris Cp- Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、  
Er、Tm、Yb or Lu;

tris allyl iridium;

CpCr (CO) &lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;;

Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>;CpCu PEt<sub>3</sub>;EtCpCu PEt<sub>3</sub>;

CP In;

CpI r (cyclooctadiene );

CpPd (allyl );

CpGa Me<sub>2</sub>;CpGa Et<sub>2</sub>;(cyclohexadiene ) Fe CO<sub>3</sub>;(cyclooctatetraene ) Fe CO<sub>3</sub>;

ethyl ferrocene;

CpMn (CO) &lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt;;

(cycloheptatriene ) Mo (CO) &lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt;;

NdCp<sub>3</sub>;SmCp<sub>3</sub>;ScCp<sub>3</sub>;TbCp<sub>3</sub>;

TlCp;

Tm Cp<sub>3</sub>;Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>;

(mesitylene ) W (CO) &lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt;;

CpRe (CO) &lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt;;

CpRh (CO) &lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;;

Ir (allyl ) &lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt;;

Pt (allyl ) &lt;sub&gt;2&lt;/sub&gt;;

CpI r (cyclo octa screw on);

[Ir(OMe)(シクロオクタネジオン)]<sub>2</sub>;

Ru(シクロオクタネジオン)(アリル)<sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Fe(CO)<sub>5</sub>;

Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>;

Ru(CO)<sub>3</sub>(1, 3-シクロヘキサジエン);

Os<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Cr(CO)<sub>6</sub>;

CpCo(CO)<sub>2</sub>;

Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>;

CpMn(CO)<sub>3</sub>;

Mo(CO)<sub>6</sub>;

Ni(CO)<sub>4</sub>;

Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>;

CpRe(CO)<sub>3</sub>;

CpRh(CO)<sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>;

W(CO)<sub>6</sub>;

CpV(CO)<sub>4</sub>;

CF<sub>3</sub>Co(CO)<sub>4</sub>;

Pt(CO)<sub>2</sub>(シクロオクタネジオン);

Ir(CO)<sub>2</sub>(シクロオクタネジオン);

(CO)<sub>4</sub>Fe[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];

(CO)<sub>4</sub>Fe[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];

CoNO(CO)<sub>3</sub>;

ブトキシ、OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、  
OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、  
OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、または OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Li、Na、K、Rb、  
Cs、Fr、Cu、Ag、Au、Hg または Tl;

テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロポキシ、  
テトラブトキシ、テトラ n ブトキシ、テトライソブトキシ、  
テトラ第 3 ブトキシ、テトラ OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、  
テトラ OCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、テトラ OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、  
テトラ OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、テトラ OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、  
テトラ OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> またはテトラ OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si、  
Ge、Sn、Pb、Ti、Zr または Hf;

VO(イソプロポキシ)<sub>3</sub>、トリイソプロポキシ、トリ第  
2 ブトキシ、トリ n ブトキシ、トリイソブトキシ、トリ  
メトキシ、トリエトキシ、(OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、

[Ir (OMe ) (cyclo octa screw on)] <sub>2</sub>;

Ru (cyclo octa screw on) (allyl ) <sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Fe (CO ) <sub>5</sub>;

Co<sub>2</sub> (CO ) <sub>8</sub>;

Ru (CO ) <sub>3</sub> (1 and 3 -cyclohexadiene );

Os<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Cr (CO ) <sub>6</sub>;

CpCo (CO ) <sub>2</sub>;

Mn<sub>2</sub> (CO ) <sub>10</sub>;

CpMn (CO ) <sub>3</sub>;

Mo (CO ) <sub>6</sub>;

Ni (CO ) <sub>4</sub>;

Re<sub>2</sub> (CO ) <sub>10</sub>;

CpRe (CO ) <sub>3</sub>;

CpRh (CO ) <sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub> (CO ) <sub>12</sub>;

W (CO ) <sub>6</sub>;

CpV (CO ) <sub>4</sub>;

CF<sub>3</sub>Co (CO ) <sub>4</sub>;

Pt (CO ) <sub>2</sub> (cyclo octa screw on);

Ir (CO ) <sub>2</sub> (cyclo octa screw on);

(CO ) <sub>4</sub>Fe [P (OCH<sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ];

(CO ) <sub>4</sub>Fe [N (CH<sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ];

Co NO (CO ) <sub>3</sub>;

butoxy, OCH (CF<sub>3</sub> ) <sub>2</sub>, OCMe<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub> ), OCMe (CF<sub>3</sub> )  
<sub>2</sub>, OSi (CH<sub>3</sub> ) <sub>3</sub>, OC (CH<sub>3</sub> ) <sub>3</sub>, OC  
(SiMe<sub>3</sub> ) <sub>3</sub>, or OC (CF<sub>3</sub> ) <sub>3</sub>Li, Na, K, Rb, Cs,  
Fr, Cu, Ag, Au, Hg or Tl;

tetra methoxy, tetra ethoxy, tetra isopropoxy, tetra  
butoxy, tetra nbutoxy, tetra isobutoxy, tetra third  
butoxy, tetra OCH (CF<sub>3</sub> ) <sub>2</sub>, tetra OCMe<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub> ),  
tetra OCMe (CF<sub>3</sub> ) <sub>2</sub>, tetra OC (CH<sub>3</sub> ) <sub>3</sub>, tetra  
OC (SiMe<sub>3</sub> ) <sub>3</sub>, tetra OC (CF<sub>3</sub> ) <sub>3</sub> or tetra OSi  
(CH<sub>3</sub> ) <sub>3</sub>Si, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr or Hf;

VO (isopropoxy ) <sub>3</sub>, tri isopropoxy, tri second  
butoxy, tri nbutoxy, tri isobutoxy, trimethoxy,  
triethoxy, (OCH (CF<sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>, (OCMe<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub> ))

JP2002060944A

(OCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), (OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
(OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, または  
(OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, B, Al, Ga, In, P, As または Sb;

Et<sub>3</sub>Pb(イソプロポキシド);

(第3ブトキシ)CuPMe<sub>3</sub>;

テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチル  
アミノ)Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn または Pb;

ジエチルアミノジエチルアルシン;

ジエチルアミノアルシン二塩化物;

ビスジメチルアミノアルシン塩化物;

Me<sub>2</sub>Zn(トリエチルアミン)<sub>2</sub>;

ジエチルアミノジメチルスタナン;

トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン;

トリス(ジメチルアミノ)アンチモニ;

トリス(ジメチルアミノ)アルシン;

トリス(ジメチルアミノ)スチビン;

トリスビス(トリメチルシリル)エルビウムアミド;

ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジ  
アミノ)アルミニウム;

(CO)<sub>4</sub>Fe[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];

Li, Na または KN(SiMe<sub>3</sub>);

ペンタジメチルアミノタンタル;

ジエチルアミノジメチルスズ;

ヘキサジメチルアミノジタンゲステン;

トリスジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)  
チタン;

CpCu(トリフェニルホスフィン); (第3ブトキシ)CuPMe<sub>3</sub>; Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Cr(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>; (Et<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>; Ir(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 硝酸ガリウム; Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; CrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; TiCl<sub>4</sub>; HfCl<sub>4</sub>; ZrCl<sub>4</sub>; InCl<sub>3</sub>; ZnCl<sub>2</sub>; AlCl<sub>3</sub>; SiCl<sub>4</sub>; GaCl<sub>3</sub>; SnCl<sub>4</sub>; CoCl<sub>3</sub>; ジメチル-, ジエチル-, またはジイソブチル-Al, B, Ge, Si または As ハロゲン化物; N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li, Na または K; B(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>3</sub>-B, Al, Ga または In; (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Ti, Zr または Hf; {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>2</sub>-Zn, Cd または Hg である。

<sub>3</sub>, (OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, or (OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, B, Al, Ga, In, P, As or Sb;

Et<sub>3</sub>Pb (isopropoxide );

(third butoxy ) Cu PMe<sub>3</sub>;

tetrakis (dimethylamino ), tetrakis (dimethylamino ) Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn or Pb;

diethyl amino diethyl arsine;

diethyl amino arsine dihalide;

screw dimethylamino arsine chloride;

Me<sub>2</sub>Zn (triethylamine )<sub>2</sub>;

diethyl amino dimethyl stannane;

tris (dimethylamino ) phosphine;

tris (dimethylamino ) anti モニ;

tris (dimethylamino ) arsine;

tris (dimethylamino ) stibine;

tris screw (trimethylsilyl ) erbium amide;

screw (dimethylamino ) (trimethyl ethyl ethylene diamino ) aluminum;

(CO )<sub>4</sub>Fe [N (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];

Li, Na or K N (SiMe<sub>3</sub> );

penta dimethylamino tantalum;

diethyl amino dimethyl tin;

hexa dimethylamino di tungsten;

tris dimethylamino (trimethyl ethylene diamino ) titanium;

CpCu:  
phosph  
butox;  
(PF<sub>3</sub>)  
<sub>  
(Et<sub>3</sub>P)  
(CO)-  
<sub>  
<sub>  
<sub>  
<sub>  
(NO<sub>3</sub>)  
<sub>  
Sn (N  
(NO<sub>3</sub>)



<sub>  
<sub>  
In Cl<sub>2</sub>  
Cl<sub>3</sub>;Si  
Co Cl  
diethy  
diisob  
or the  
<sub>  
(CH<sub>2</sub>)  
{(Me<sub>3</sub>  
<sub>  
<sub>  
In; (N  
<sub>  
{(Me<sub>3</sub>  
<sub>  
<sub>  
Hg

ここで Cp はシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、メチル、エチル、イソプロピル、n ブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H 置換基の置換が考慮される。

[0022]

不活性液は、本発明の前駆物質の保存及び気化の間に、前駆物質と接触するとき、分解しない任意の液体として定義される。

より詳細には、前駆原料混合物内で使用される不活性液は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> アルカンから構成される。

ここで"基本的に構成される"とは、本発明では、容量で 70%乃至 100%として定義される。

任意的な添加剤が存在し得るが、添加剤は容量で不活性液の 30%程度を占めるに過ぎない。

[0023]

不活性液の選択は、次の基準にもとづく。

すなわち、前駆物質と接触するとき、または前駆物質の気化の間に分解しないような、十分な不活性を有することであり、それにより反応炉の高温域を通過するとき、成長する膜表面に不利に吸着することなく、結果の膜内に不要な不

Cp with cyclopentadienyl or alternative cyclopentadienyl, with methyl, ethyl, isopropyl, nbutyl, second butyl, t-butyl, trimethylsilyl, or other similar substituent, substitution of Hsubstituent is considered here.

[0022]

inactivity liquid, when during retention and evaporation of precursor of the this invention, contacting with precursor, is defined as liquid of option which is not disassembled.

Compared to in detail, as for inactivity liquid which is used inside the precursor raw material mixture, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, it is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>alkane.

Here it is constituted to "basic " with, with this invention, it is defined with volume as 70% to 100%.

optional additive can exist, but additive only occupies 30% extent of the inactivity liquid with volume.

[0023]

Selection of inactivity liquid is based on following standard.

When contacting with namely, precursor, or it seems that is not disassembled during evaporation of precursor, when by fact that it possesses sufficient inactivity, passing high temperature region of reaction furnace with that, unnecessary impurity is not introduced into film of result without adsorbing

JP2002060944A

純物を導入しない。

【0024】

本発明の前駆原料混合物は、溶液、エマルション(乳濁液)またはサスペンション(懸濁液)であり、固相、液相及び気相の混合物から構成され、これらが混合物全体に渡り分散される。

【0025】

本発明の前駆原料混合物は、任意の CVD または ALD プロセスにおいて、現在使用されている任意の配送手段と共に使用され得る。

従って、本発明は特定の CVD または ALD 装置に、または任意の配送システムに限定されるものではない。

化学蒸着(CVD)は、反応炉への複数の試薬の同時導入として定義される。

一方、原子層付着(ALD)は、反応炉への複数の試薬の順次導入として定義され、例えば、原子層エピタキシ、デジタル化学蒸着、パルス化学蒸着、及び他の類似の方法が含まれる。

【0026】

本発明によれば、任意の CVD または ALD プロセスにおいて、本発明の前駆原料混合物を用いて、基板上に膜が形成される。

膜は、前駆原料混合物内の前駆物質を気化し、その後、気化した前駆物質の成分を基板上に付着することにより形成される。

この点に関し、不活性液が前駆物質と一緒に気化されても、気化されなくてもよい。

本発明の 1 実施例では、不活性液が前駆物質と一緒に気化される。

別の実施例では、不活性液は気化されず、反応炉から液体の形態で転送される。

【0027】

膜の形成に加え、前駆原料混合物は、本発明の 1 つ以上の膜層を組み込む多層構造の形成において、或いは、少なくとも 1 つの構成要素が本方法の前駆原料混合物から導出される、複合要素膜(multicomponent film)の形成において使用される。

【0028】

また、本発明の前駆原料混合物は、本方法により付着された膜を組み込む構造、すなわち電子

into film surface which grows disadvantageously.

【0024】

precursor raw material mixture of this invention, solution, emulsion (emulsion) or with suspension (suspension), is formed from blend of solid phase, liquid phase and gas phase, these is dispersed over the blend entirety.

【0025】

precursor raw material mixture of this invention can be used with delivery means of the option which presently is used in CVD or ALD process of option.

Therefore, this invention in specific CVD or ALD equipment, or is not something which is limited in delivery system of option.

chemical vapor deposition (CVD) is defined as co-transduction of reagent of plural to reaction furnace.

On one hand, atomic layer deposit (ALD) is defined, as sequential introduction of reagent of plural to reaction furnace for example atomic layer epitaxy タキシ, digital trend study evaporation, pulsing study evaporation, and other similar method are included.

【0026】

According to this invention, in CVD or ALD process of option, making use of precursor raw material mixture of this invention, film is formed on substrate.

As for film, precursor inside precursor raw material mixture it evaporates, after that, it is formed component of precursor which evaporates by depositing on substrate.

It regards this point, inactivity liquid is not necessary to evaporate evaporating and in precursor and simultaneous.

With 1 Working Example of this invention, inactivity liquid evaporates in precursor and simultaneous.

With another Working Example, as for inactivity liquid it does not evaporate, from the reaction furnace is transferred with morphological form of liquid.

【0027】

In addition to formation of film, as for precursor raw material mixture, or, the constituent of at least one is guided from precursor raw material mixture of this method at time of forming multilayer structure which installs film layer of one or more of this invention, it is used at time of forming compound element membrane (multicomponent film).

【0028】

In addition, precursor raw material mixture of this invention is used at time of forming the structure, namely electronic

素子構造の形成において使用される。

用語"電子素子構造"は、本発明では、トランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、バリスタ、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、及び相互接続構造を意味するために使用される。

[0029]

更に、前駆原料混合物は、相補型金属酸化膜半導体(CMOS)集積回路論理素子の形成において使用される。

より詳細には、本発明は、単一基板上に形成される n 型電界効果トランジスタ(NFET)及び p 型電界効果トランジスタ(PFET)の両方を含む、CMOS 集積回路の形成に関する。

図 1 に示されるように、NFET 素子 11 が基板 10 の p 型導電性領域 13 上に形成され、ゲート誘電体 15 上に形成されるゲート電極 14 と、ゲート電極 14 の横方向の両側に形成される 1 対の n 型ソース/ドレイン領域 16 とを含む。

同様に、PFET 素子 17 が基板 10 の n 型導電性領域 18 上に形成され、ゲート誘電体 15 上に形成されるゲート電極 19 と、ゲート電極 19 の両側の側壁に沿って形成される 1 対の p 型ソース/ドレイン領域 20 とを含む。

NFET 及び PFET 素子は、浅トレンチ分離 21 及びスペーサ 22 により分離される。

本発明のこの点に関し、ゲート電極 14、ゲート電極 19、ゲート誘電体 15、及びスペーサ 22 を含むトランジスタ構成要素の少なくとも 1 つが、本方法により付着される。

[0030]

本発明の前駆原料混合物はまた、集積回路コンデンサの形成に使用される。

図 2 に示されるように、典型的なコンデンサは、基板 30 上に、バリア 32 と一緒に形成され、プラグ 31 によりトランジスタに接続される。

コンデンサは、底部電極 33、(強誘電性または非強誘電性の)誘電体 34、及び頂部電極 35 を含む。

本発明のこの点に関し、プラグ 31、バリア 32、底部電極 33、誘電体 34、及び頂部電極 35 を含むコンデンサ構成要素の少なくとも 1 つが、本方法により付着される。

element structure which installs film which deposits by this method .

term"electronic element structure" with this invention, is used in order to mean transistor, condenser, diode, resistor, blister, switch, light emitting diode, laser, metallization structure, and mutual connection structure.

[0029]

Furthermore, precursor raw material mixture is used at time of forming complementary type oxidized metal film semiconductor (CMOS ) integrated circuit logic element.

Compared to in detail, as for this invention, n-type electric field effect transistor which is formed on single substrate (NFET ) and both of p-type electric field effect transistor (PFET ) is included, it regards theformation of CMOS integrated circuit.

As shown in Figure 1, n-type source/drain domain 16 of one pair which is formed to the both sides of transverse direction of gate electrode 14 and gate electrode 14 where NFET element 11 is formed on p-type electrical conductivity domain 13 of substrate 10, is formed on gate dielectric 15 is included.

p-type source/drain domain 20 of one pair which is formed alongside side wall of the both sides of gate electrode 19 and gate electrode 19 where in same way, PFET element 17 is formed on n-type electrical conductivity domain 18 of substrate 10, is formed on gate dielectric 15 is included.

NFET and PFET element are separated shallow by trench isolation 21 and the spacer 22 .

at least one of transistor constituent which regards this point of this invention, includes gate electrode 14, gate electrode 19, gate dielectric 15, and spacer 22, deposits by this method .

[0030]

In addition as for precursor raw material mixture of this invention, it is used for theformation of integrated circuit condenser.

As shown in Figure 2, typical condenser, on substrate 30, is formed in the baria 32, and simultaneous is connected to transistor by plug 31 .

condenser includes bottom part electrode 33, (ferroelectricity or non- ferroelectricity ) dielectric 34, and head electrode 35.

at least one of condenser constituent which regards this point of this invention, includes plug 31, baria 32, bottom part electrode 33, dielectric 34, and head electrode 35, deposits by this method .

JP2002060944A

コンデンサはスタックまたはトレンチであり得る。

【0031】

前駆原料混合物はまた、集積回路配線構造の形成において使用される。

図 3 に示されるように、典型的な配線構造は、トレンチ 41 及びバリア 42 を誘電体層 43 内にエッチングすることにより形成される。

誘電体層 43 の下には、配線層の金属薄膜配線 44 及び誘電体層 45 が存在する。

図 4 では、トレンチ及びバリアが、バリア材料 46 及び配線金属 47 により充填されている。

本発明のこの点に関し、誘電体層 43 及び 45、金属薄膜配線 44、バリア材料 46、及び配線金属 47 を含む配線構造構成要素の少なくとも 1 つが、本方法により付着される。

【0032】

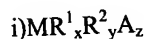
2重タマシーン構造のエッチング・フィーチャを共形被覆するバリア層も、本発明の前駆原料混合物を用いて形成される。

【0033】

前記の説明は本発明の総括的な説明であり、以下では本発明の特定の詳細について述べることにする。

【0034】

水素化物含有化合物のための前駆原料混合物:水素化物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで M は Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には B、Al、Ga、In、As、Sb、Si、Ge、Sn、Pb、Zn、Cd 及び Hg である。

また、 $R^1$  は水素化物であり、 $R^2$  は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$  及

You obtain condenser with stack or trench.

【0031】

In addition as for precursor raw material mixture, it is used at time of forming the integrated circuit metallization structure.

As shown in Figure 3, typical metallization structure is formed trench 41 and via 42 by etching doing inside dielectric layer 43.

metal thin film metallization 44 and dielectric layer 45 of metallization layer exist under dielectric layer 43.

With Figure 4, trench and via, have been filled by barrier material charge 46 and metallization metal 47.

It regards this point of this invention, dielectric layer 43 and 45, metal thin film metallization 44, barrier material charge at least one of the metallization structure constituent which includes 46, and metallization metal 47, deposits by this method.

【0032】

Conformation is covered also barrier layer which, is formed etching \* feature of double ball scene structure making use of precursor raw material mixture of this invention.

【0033】

Explanation description above in general explanation of this invention, at below have decided to express this invention specific concerning details.

【0034】

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: hydrogenation product content compound for hydrogenation product content compound is formed, following way.



M with element which is selected from group which includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb and Bi, is B, Al, Ga, In, As, Sb, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg ideally here.

In addition, it is not necessary as for  $R^1$  with hydrogenation product, as for  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for  $R^1$  or  $R^2$  even in same, so to

び  $R^2$  は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A は任意の配位結合される配位子であり、ホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される。

また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y$ =元素 M の原子価である。

【0035】

ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

【0036】

iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安定な水素化物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加の非水素化物配位子が混合物に追加されてもよい。

水素化物含有化合物の不安定なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の 30% 程度を占めるに過ぎない。

【0037】

be. ligand

A coordinate bond of option with ligand which is done, the phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water.

In addition, with  $x \geq 1$ ,  $y \geq 0$ , and  $z \geq 0$ , it is a atomic valency of  $x+y$ =element M.

【0035】

ii) inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$  alkane.

【0036】

iii) option additive

During retention or evaporation in case of anxiety hydrogenation product content compound which has tendency which is disassembled, in order to improve stability of compound, additional nonhydrogen chemical material ligand may be added by blend.

In case of anxiety adduct of hydrogenation product content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

【0037】

少なくとも1つの水素化物含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、As または Sb 水素化物;第3ブチルアルシン; $\text{CpWH}_2$  または  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  が含まれ、これらは基本的に、 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  アルカン液から成る液体内に溶解、乳化または浮遊される。

他の好適な前駆原料混合物は、少なくとも1つの水素化物含有化合物から成り、これは  $\text{Me}_2\text{AlH}(\text{NEtMe}_2)$ ;  $(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3$ ;  $(\text{EtMe}_2\text{N})\text{AlH}_3$  または  $(\text{Et}_3\text{N})\text{AlH}_3$  などを含み、これらが選択的にアミンを追加された(但しこれは容量で不活性液の30%以下)、基本的に  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  アルカン液から成る液体内に乳化または浮遊される。

[0038]

アルキル含有化合物のための前駆原料混合物:アルキル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで M は Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には B、Al、Ga、In、As、Sb、Si、Ge、Sn、Pb、Zn、Cd 及び Hg である。

また、 $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1\text{-C}_8$  アルキル、または  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  シクロアルキルであり、 $\text{R}^2$  は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y$ =元素 M の原子価である。

[0039]

It is constituted from hydrogenation product content compound of at least one, dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-B, Al, Ga, In, As or Sb hydrogenation product; t-butyl arsine;  $\text{CpWH}_2$  or  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  are included by especially preferred precursor raw material mixture, melt these in basic, inside liquid which consists of the  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  alkane liquid are emulsified or float.

Other preferred precursor raw material mixture consists of hydrogenation product content compound of at least one, as for this  $\text{Me}_2\text{AlH}(\text{NEtMe}_2)$ ; including  $(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3$ ;  $(\text{EtMe}_2\text{N})\text{AlH}_3$  or  $(\text{Et}_3\text{N})\text{AlH}_3$  etc, these were added selectively amine (However as for this with volume 30% or less of inactivity liquid), inside liquid which consists of  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  alkane liquid in basic are emulsified or float, or.

[0038]

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: alkyl content compound for alkyl content compound is formed, following way.



M with element which is selected from group which includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb and Bi, is B, Al, Ga, In, As, Sb, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg ideally here.

In addition, it is not necessary as for  $\text{R}^1$  with  $\text{C}_1\text{-C}_8$  alkyl, or  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  cycloalkyl, as for  $\text{R}^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for  $\text{R}^1$  or  $\text{R}^2$  even in same, so to be. ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which is done.

In addition, with  $x \geq 1$ ,  $y \geq 0$ , and  $z \geq 0$ , it is a atomic valency of  $x+y$ =element M.

[0039]

## ii)不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

【0040】

## iii)任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安定なアルキル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルキル配位子が混合物に追加されてもよい。

アルキル含有化合物の不安定なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0041】

少なくとも1つのアルキル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、トリメチル-、トリエチル-、またはトリイソブチル-、トリ n プロピル-、トリイソプロピル-、トリ n ブチル-、トリネオペンチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、As または Sb; テトラメチル-、テトラエチル-、テトラフェニル-、またはテトラ n ブチル-Si、Ge、Sn または Pb; ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、As または Sb 水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp、アミド、ジメチルアミドまたはアジド; トリエチル-、トリイソブチル-、トリ n プロピル-、トリイソプロピル-、トリ n ブチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、As または Sb トリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン; ジメチルまたはジエチル

## ii)inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane.

【0040】

## iii)option additive

During retention or evaporation in case of anxiety alkyl content compound which has tendency which is disassembled, in order to improve stability of compound, additional alkyl ligand may be added by the blend.

In case of anxiety adduct of alkyl content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

【0041】

It is constituted from alkyl content compound of at least one, in the especially preferred precursor raw material mixture, trimethyl-, triethyl-, or triisobutyl-, tri npropyl-, tri isopropyl-, tri nbutyl-, tri neopentyl-, or ethyl dimethyl-B, Al, Ga, In, As or Sb; tetramethyl-, tetraethyl-, tetra phenyl -, or tetra nbutyl-Si, Ge, Sn or Pb; dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-B, Al, Ga, In, As or Sb hydrogenation product, chloride, fluoride, bromide, iodide, Cp, amide, dimethylamido or azido; triethyl-, triisobutyl-, tri npropyl-, tri isopropyl-, tri nbutyl-, or ethyl dimethyl-B, Al, Ga, In, As or Sb trimethyl amine, diethyl methylamine, dimethyl ethylamine, or triethylamine; dimethyl or diethyl Zn, Cd or Hg; (neopentyl)  $<sub>4</sub>$ Cr; Et<sub>3</sub>Pb (neopentoxo); Cp<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Zr; (MeNC)  $<sub>2</sub>$ Pt Me<sub>2</sub>; or CpIr (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)  $<sub>2</sub>$  is included.

JP2002060944A

Zn, Cd または Hg; (ネオペンチル)<sub>4</sub>Cr; Et<sub>3</sub>Pb(ネオペンチル); Cp<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>Zr; (MeNC)<sub>2</sub>PtMe<sub>2</sub>; または CpIr(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が含まれる。

ここで Cp はシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソプロピル、n ブチル、第 2 ブチル、第 3 ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H 置換基の置換が考慮される。

他の好適な前駆原料混合物は、少なくとも 1 つのアルキル含有化合物から成り、これは選択的にメタンまたはエタンを追加された(但しこれらは容量で不活性液の 30% 以下)、基本的に C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> アルカン液から成る液体内に乳化または浮遊されるトリメチルまたはトリエチルなどを含む。

[0042]

アルケニル含有化合物のための前駆原料混合物: アルケニル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i) MR<sub>1</sub>xR<sub>2</sub>yA<sub>z</sub>

ここで M は Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には Bi, As, Cr, Zr, Cu, Co, In, Ir, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Os, Ru, Tl または W である。

また、R<sup>1</sup> は C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> アルケニル、C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> シクロアルケニル、または C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> アリールであり、R<sup>2</sup> は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、x ≥ 1, y ≥ 0, 及び z ≥ 0 であり、x+y=元素

Here Cp with cyclopentadienyl or alternative cyclopenta di Ni L., melts inside C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> alkane liquid, with methyl, ethyl, isopropyl, nbutyl, second butyl, t-butyl, trimethylsilyl, or other similar substituent which it is emulsified, or floats, or, substitution of H substituent is considered.

Other preferred precursor raw material mixture consists of alkyl content compound of at least one, this was added selectively methane or ethane (However as for these with volume 30% or less of inactivity liquid), includes trimethyl or triethyl etc which inside liquid which consists of C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> alkane liquid in basic it is emulsified or floats, or.

[0042]

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: alkenyl content compound for alkenyl content compound is formed, following way.

i) MR<sub>1</sub>xR<sub>2</sub>yA<sub>z</sub>

M with element which is selected from group which includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi, is Bi, As, Cr, Zr, Cu, Co, In, Ir, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Os, Ru, Tl or W ideally here.

In addition, it is not necessary as for R<sup>1</sup> with C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> cycloalkenyl, or C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> aryl, as for R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for R<sup>1</sup> or R<sup>2</sup> even in same, so to be. ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which is done.

In addition, with x ≥ 1, y ≥ 0, and z ≥ 0, it is a atomic valency



M の原子価である。

【0043】

ii)不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

【0044】

iii)任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安定なアルケニル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルケニル配位子が混合物に追加されてもよい。

アルケニル含有化合物の不安定なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0045】

少なくとも1つのアルケニル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物は、ビス Cp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、Mg または Cr;ビスエチルベンゼン、ビスベンゼン-Co、Mo または Cr;トリフェニル-Bi、Sb または As;トリビニルボロン;トリス Cp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb または Lu;テトラ CpTh、Pa、V、Nb、Pu または Am;トリスアリルイリジウム;CpCr(CO)<sub>2</sub>;Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>;CpCuPEt<sub>3</sub>;CpIn;CpIr(シクロオクタジエン);CpPd(アリル);CpGaMe<sub>2</sub>;CpGaEt<sub>2</sub>;シクロヘキサジエン)FeCO<sub>3</sub>;シクロオクタテトラエン)FeCO<sub>3</sub>;エチルフェロセン;CpMn(CO)<sub>3</sub>;(シクロヘプタトリエン)Mo(Co)<sub>3</sub>;NdCp<sub>3</sub>;SmCp<sub>3</sub>;ScCp<sub>3</sub>;TbCp<sub>3</sub>;TlCp<sub>3</sub>;Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>;(メシチレン)W(CO)<sub>3</sub>;CpRe(CO)<sub>3</sub>;CpRh(CO)<sub>2</sub>;Ir(アリ

of  $x+y$ =element M.

【0043】

ii)inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane.

【0044】

iii)option additive

During retention or evaporation in case of anxiety alkenyl content compound which has tendency which is disassembled, in order to improve stability of compound, additional alkenyl ligand may be added by the blend.

In case of anxiety adduct of alkenyl content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

【0045】

It is constituted from alkenyl content compound of at least one, as forespecially preferred precursor raw material mixture, screw Cp- Co, Mo, Fe, Mn, Ni, Ru, V, Os, Mg or Cr; screw ethyl benzene-, screw benzene-Co, Mo or Cr; triphenyl-Bi, Sb or As; tri vinyl boron; tris Cp- Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb or Lu; tetra CpTh, Pa, V, Nb, Pu or Am; tris allyl iridium;CpCr(CO)<sub>2</sub>;Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>;CpCuPEt<sub>3</sub>; Cp In;CpIr (cyclooctadiene); CpPd (allyl); CpGa Me<sub>2</sub>;CpGa Et<sub>2</sub>; (cyclohexadiene) Fe CO<sub>3</sub>; (cyclooctatetraene) Fe CO<sub>3</sub>; ethyl ferrocene;CpMn (CO)<sub>3</sub>; (cycloheptatriene) Mo (Co)

ル)<sub>3</sub>;Pt(アリル)<sub>2</sub>;CpIr(シクロオクタネジオン);[Ir(OMe)(シクロオクタネジオン)]<sub>2</sub>;及び Ru(シクロオクタネジオン)(アリル)<sub>2</sub>を含むグループから選択され、ここで Cp はシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソプロピル、n ブチル、第 2 ブチル、第 3 ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H 置換基の置換が考慮される。

## 【0046】

カルボニル含有化合物のための前駆原料混合物:カルボニル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで M は Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には Ru, Fe, Co, Os, Cr, Mn, Mo, Ni, Re, Rh, W, Pt または Ir である。

また、R<sup>1</sup> はカルボニルであり、R<sup>2</sup> は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリーール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリーール、アミン、アルシン、スチピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、x≥1, y≥0, 及び z≥0 であり、x+y=元素 M の原子価である。

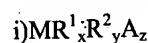
## 【0047】

ii)不活性液

<sub>3</sub>;NdCp<sub>3</sub>;SmCp<sub>3</sub>;ScCp<sub>3</sub>;TbCp<sub>3</sub>;TlCp<sub>3</sub>;Cp<sub>2</sub>WH<sub>2</sub>; (mesitylene) W (CO) <sub>3</sub>;CpRe (CO) <sub>3</sub>;CpRh (CO) <sub>2</sub>;Ir (allyl) <sub>3</sub>; Pt (allyl) <sub>2</sub>;CpIr (cyclo octa screw on); [Ir (OMe) (cyclo octa screw on)] <sub>2</sub>; and Ru (cyclo octa screw on) (allyl) is selected from group which <sub>2</sub> is included, here Cp with cyclopentadienyl or alternative cyclopentadienyl, melts inside C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>alkane liquid, with methyl, ethyl, isopropyl, nbutyl, second butyl, t-butyl, trimethylsilyl, or other similar substituent which it is emulsified, or floats, or, substitution of Hsubstituent isconsidered.

## 【0046】

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: carbonyl content compound for carbonyl content compound isformed, following way.



M with element which is selected from group whichincludes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi, is Ru, Fe, Co, Os, Cr, Mn, Mo, Ni, Re, Rh, W, Pt or Ir ideallyhere.

In addition, it is not necessary as for R<sup>1</sup> with carbonyl, asfor R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which isselected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for R<sup>1</sup> or R<sup>2</sup> even insame, so to be. ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which isdone.

In addition, with x□1, y□0, and z□0, it is a atomic valency of x+y=element M.

## 【0047】

ii)inactivity liquid

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

[0048]

iii)任意添加剤

保存または気化の間に分解する傾向のある不安的なカルボニル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加の非カルボニル配位子が混合物に追加されてもよい。

カルボニル含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

[0049]

少なくとも1つのカルボニル含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、 $Ru_3CO_{12}$ ;  $Fe(CO)_5$ ;  $Co_2(CO)_8$ ;  $Ru(CO)_3(1$ 、3-シクロヘキサジエン);  $Os_3CO_{12}$ ;  $Cr(CO)_6$ ;  $CpCo(CO)_2$ ;  $Mn_2(CO)_{10}$ ;  $CpMn(CO)_3$ ; ( $シクロヘプタトリエン$ )  $Mo(CO)_3$ ;  $Mo(CO)_6$ ;  $Ni(CO)_4$ ;  $Re_2(CO)_{10}$ ;  $CpRe(CO)_3$ ;  $CpRh(CO)_2$ ;  $Ru_3(CO)_{12}$ ;  $W(CO)_6$ ;  $CpV(CO)_4$ ;  $CF_3Co(CO)_4$ ;  $Pt(CO)_2(シクロオクタネジオン)$ ;  $Ir(CO)_2(シクロオクタネジオン)$ ;  $(CO)_4Fe[P(OCH_3)_3]$ ;  $(CO)_4Fe[N(CH_3)_3]$  及び  $CoNO(CO)_3$  が含まれる。

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane.

[0048]

iii)option additive

During retention or evaporation in case of anxiety carbonyl content compound which has tendency which is disassembled, in order to improve stability of compound, additional non-carbonyl ligand may be added by the blend.

In case of anxiety adduct of carbonyl content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

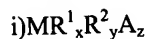
[0049]

It is composed of at least one carbonyl compound from the group consisting of  $Ru_3CO_{12}$ ,  $Fe(CO)_5$ ,  $Co_2(CO)_8$ ,  $Ru(CO)_3(1,3-cyclohexadiene)$ ,  $Os_3CO_{12}$ ,  $Cr(CO)_6$ ,  $CpCo(CO)_2$ ,  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $CpMn(CO)_3$ , ( $1,3-cycloheptatriene$ )  $Mo(CO)_3$ ,  $Mo(CO)_6$ ,  $Ni(CO)_4$ ,  $Re_2(CO)_{10}$ ,  $CpRe(CO)_3$ ,  $CpRh(CO)_2$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$ ,  $W(CO)_6$ ,  $CpV(CO)_4$ ,  $CF_3Co(CO)_4$ ,  $Pt(CO)_2(1,3-cyclooctadiene)$ ,  $Ir(CO)_2(1,3-cyclooctadiene)$ ,  $(CO)_4Fe[P(OCH_3)_3]$ ,  $(CO)_4Fe[N(CH_3)_3]$  and  $CoNO(CO)_3$ .

ここで Cp はシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルであり、C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊されるメチル、エチル、イソプロピル、n ブチル、第 2 ブチル、第 3 ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H 置換基の置換が考慮される。

#### [0050]

アルコキシ含有化合物のための前駆原料混合物: アルコキシ含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで、M は Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には B、Al、Ga、In、As、Sb、Si、Ge、Ti、Zr または Hf である。

Here Cp with cyclopentadienyl or alternative cyclopentadienyl, melts inside C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> alkane liquid, with methyl, ethyl, isopropyl, nbutyl, second butyl, t-butyl, trimethylsilyl, or other similar substituent which it is emulsified, or floats, or, substitution of H substituent is considered.

#### [0050]

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: alkoxy content compound for alkoxy content compound is formed, following way.



Here, M with element which is selected from group which includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi, is B, Al, Ga, In, As, Sb, Si, Ge, Ti, Zr or Hf ideally.

(CO) <  
Mn<sub>2</sub> (C  
<sub>1  
(CO) <  
(cyclo  
Mo (C  
<sub>3  
<sub>6  
<sub>4  
<sub>1  
(CO)  
<sub>3  
(CO) <  
(CO) <  
(CO)  
<sub>6  
(CO)  
<sub>4  
(CO) <  
(CO) <  
(cyclo  
on); Ir  
<sub>2  
octa sci  
(CO) <  
[P (OC  
<sub>3  
<sub>4  
(CH<sub>3</sub>)  
and Co  
<sub>3  
include

る。

また、 $R^1$  はアルコキシまたはシロキシであり、 $R^2$  は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y$ =元素 M の原子価である。

【0051】

#### ii)不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

【0052】

#### iii)任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なアルコキシ含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアルコキシ配位子が混合物に追加されてもよい。

アルコキシ含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、

In addition, it is not necessary as for  $R^1$  with alkoxy or siloxy, as for  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for  $R^1$  or  $R^2$  even in same, so to be. ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which is done.

In addition, with  $x \geq 1$ ,  $y \geq 0$ , and  $z \geq 0$ , it is a atomic valency of  $x+y$ =element M.

【0051】

#### ii)inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane.

【0052】

#### iii)option additive

During retention or evaporation it disassembles, or in chemical incase of anxiety alkoxy content compound which has tendency which the rearrangement is done, in order to improve stability of compound, theadditional alkoxide ligand may be added by blend.

In case of anxiety adduct of alkoxy content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic

イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

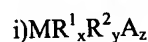
#### [0053]

少なくとも1つのアルコキシ含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、ブトキシ、 $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ 、 $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ 、または $\text{OC}(\text{CF}_3)_3\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Fr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Hg}$ または $\text{Tl}$ ;

テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロポキシ、テトラ第3ブトキシ、テトライソブトキシ、テトラブトキシ、テトラ $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、テトラ $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ 、テトラ $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ 、テトラ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、テトラ $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ 、テトラ $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ またはテトラ $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ または $\text{Hf}$ 、 $\text{VO}(\text{イソプロポキシ})_3$ 、トリイソプロポキシ、トリ第2ブトキシ、トリ $n$ ブトキシ、トリイソブトキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、トリ $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ 、トリ $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ 、トリ $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ 、トリ $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、トリ $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ 、トリ $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ 、またはトリ $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ または $\text{Sb}$ 、 $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{イソプロポキシ})_2$ または(第3ブトキシ) $\text{CuPMe}_3$ が含まれ、これらが $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

#### [0054]

アミノ含有化合物のための前駆原料混合物:アミノ含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで  $\text{M}$  は  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Fr}$ 、 $\text{Be}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Sb}$ 及び $\text{Bi}$ を含むグループから選択される元素であり、好適には $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ または $\text{Hf}$ である。

また、 $\text{R}^1$  はアミノであり、 $\text{R}^2$  は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、ア

compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

#### [0053]

It is constituted from alkoxy content compound of at least one, in the especially preferred precursor raw material mixture, butoxy,  $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ ,  $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ , or  $\text{OC}(\text{CF}_3)_3\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Fr}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Hg}$  or  $\text{Tl}$ ;

tetra methoxy, tetra ethoxy, tetra isopropoxy, tetra third butoxy, tetra isobutoxy, tetra butoxy, tetra  $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ , tetra  $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ , tetra  $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ , tetra  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ , tetra  $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ , tetra  $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$  or tetra  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  or  $\text{Hf}$ ;  $\text{VO}(\text{isopropoxy})_3$ , tri isopropoxy, tri second butoxy, tri nbutoxy, tri isobutoxy, trimethoxy, triethoxy, tri  $\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$ , tri  $\text{OCMe}_2(\text{CF}_3)$ , tri  $\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2$ , tri  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ , tri  $\text{OC}(\text{SiMe}_3)_3$ , tri  $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ , or tri  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{As}$  or the  $\text{Sb}$ ;  $\text{Et}_3\text{Pb}(\text{isopropoxide})_2$  or (third butoxy)  $\text{CuPMe}_3$  is included, these melt inside  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  alkane liquid, are emulsified, or float.

#### [0054]

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: amino-containing compound for amino-containing compound is formed, following way.



$\text{M}$  with element which is selected from group which includes  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Fr}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Sb}$  and  $\text{Bi}$ , is  $\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  or  $\text{Hf}$  ideally here.

In addition, it is not necessary as for  $\text{R}^1$  with amino, as for  $\text{R}^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from

ルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y=$  元素 M の原子価である。

[0055]

#### ii) 不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

[0056]

#### iii) 任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なアミノ含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアミノ配位子が混合物に追加されてもよい。

アミノ含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for  $R^1$  or  $R^2$  even insame, so to be. ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which is done.

In addition, with  $x \geq 1$ ,  $y \geq 0$ , and  $z \geq 0$ ; it is a atomic-valency of  $x+y=$  element M.

[0055]

#### ii) inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane.

[0056]

#### iii) option additive

During retention or evaporation it disassembles, or in chemical incase of anxiety amino-containing compound which has tendency which rearrangement is done, in order to improve stability of compound, additional amino ligand maybe added by blend.

In case of anxiety adduct of amino-containing compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

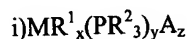
全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

[0057]

少なくとも1つのアミノ含有化合物から構成される、特に好適な前駆原料混合物には、テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチルアミノ)Ti、Zr、Hf、Si、Ge、SnまたはPb;ジエチルアミノジエチルアルシン;ジエチルアミノアルシン二塩化物;ビスジメチルアミノアルシン塩化物; $\text{Me}_2\text{Zn}$ (トリエチルアミン) $_2$ ;ジエチルアミノジメチルスタンナン;トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン;トリス(ジメチルアミノ)アンチモニ;トリス(ジメチルアミノ)アルシン;トリス(ジメチルアミノ)スチビン;トリスビス(トリメチルシリル)エルビウムアミド;ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジアミノ)アルミニウム; $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ ;Li、Naまたは $\text{KN}(\text{SiMe}_3)$ ;ペンタジメチルアミノタンタル;ジエチルアミノジメチルスズ;ヘキサジメチルアミノジタンゲステン、またはトリスジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)チタンが含まれ、これらが追加のアミンと共に、 $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

[0058]

リン化合物含有化合物のための前駆原料混合物:  
リン化合物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで、M は Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には Cu、Ni、Pt、Ir、Cr または Mo である。

また、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホ

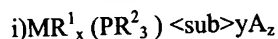
additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

[0057]

It is constituted from amino-containing compound of at least one, in especially preferred precursor raw material mixture, tetrakis (dimethylamino), tetrakis (dimethylamino) Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn or Pb; diethyl amino diethyl arsine; diethyl amino arsine dihalide; screw dimethylamino arsine chloride; $\text{Me}_2\text{Zn}$  (triethylamine)  $<\text{sub}>2$ ; diethyl amino dimethyl stannane; tris (dimethylamino) phosphine; tris (dimethylamino) anti モニ; tris (dimethylamino) arsine; tris (dimethylamino) stibine; tris screw (trimethylsilyl) erbium amide; screw (dimethylamino) (trimethyl ethyl ethylene diamino) aluminum;  $(\text{CO})_4\text{Fe} [\text{N} (\text{CH}_3) <\text{sub}>3]$ ; Li, Na or K N (SiMe $_3$ ); penta dimethylamino tantalum; diethyl amino dimethyl tin; hexa dimethylamino di tungsten, or tris dimethylamino (trimethyl ethylene diamino) titanium is included, these with additional amine, melt inside  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  alkane liquid, are emulsified, or float.

[0058]

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: phosphorus compound content compound for phosphorus compound content compound is formed, following way.



Here, M with element which is selected from group which includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi, is Cu, Ni, Pt, Ir, Cr or Mo ideally.

In addition, it is not necessary as for  $\text{R}^1$  or  $\text{R}^2$  the hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from the group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for  $\text{R}^1$  or  $\text{R}^2$  even in same, so to be. ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine



スフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y$ =元素 M の原子価である。

【0059】

ii)不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

【0060】

iii)任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なリン化合物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のリン化合物配位子が混合物に追加されてもよい。

リン化合物含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0061】

好適な前駆原料混合物は、 $CpCu(PEt_3)$ 、 $CpCu$ (トリフェニルホスフィン)、(第3ブトキシ) $CuPMe_3$ 、 $Pt(PF_3)_4$ 、 $Ni(PF_3)_4$ 、 $Cr(PF_3)_6$ 、 $(Et_3P)_3Mo(CO)_3$ または $Ir(PF_3)_4$ から成る。

ここで  $Cp$  はシクロペンタジエニルまたは代替シクロペンタジエニルから成り、過剰なホスフィンを含む  $C_5$ - $C_{12}$  アルカン液内に溶解、乳化、また

oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which is done.

In addition, with  $x \geq 1$ ,  $y \geq 0$ , and  $z \geq 0$ , it is a atomic valency of  $x+y$ =element M.

[0059]

ii)inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane.

[0060].

iii)option additive

During retention or evaporation it disassembles, or in chemical incase of anxiety phosphorus compound content compound which has tendency which the rearrangement is done, in order to improve stability of compound, the additional phosphorus compound ligand may be added by blend.

In case of anxiety adduct of phosphorus compound content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

[0061]

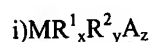
preferred precursor raw material mixture,  $CpCu(PEt_3)$ ,  $CpCu$ (triphenyl phosphine), (third butoxy)  $CuPMe_3$ ,  $Pt(PF_3)_4$ ,  $Ni(PF_3)_4$ ,  $Cr(PF_3)_6$ ,  $(Et_3P)_3Mo(CO)_3$  or  $Ir(PF_3)_4$  consists of

$Cp$  consists of cyclopentadienyl or alternative cyclopentadienyl, here, melts inside  $C_5$ - $C_{12}$ alkane liquid which includes excessive phosphine, with methyl, ethyl, isopropyl,

は浮遊されるメチル、エチル、イソプロピル、nブチル、第2ブチル、第3ブチル、トリメチルシリル、または他の類似の置換基による、H置換基の置換が考慮される。

# [0062]

硝酸塩含有化合物のための前駆原料混合物:  
硝酸塩含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで、M は Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には Ti、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、V または Cr である。

また、 $R^1$  は硝酸塩であり、 $R^2$  は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y$ =元素 M の原子価である。

# [0063]

## ii)不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5-C_{12}$  アルカ

nbutyl, second butyl, t-butyl, trimethylsilyl, or other similar substituent which it is emulsified, or floats, or, substitution of H substituent is considered.

# [0062]

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: nitrate salt content compound for nitrate salt content compound is formed, following way.



Here, M with element which is selected from group which includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi, is Ti, Zr, Hf, Si, Ga, Sn, Co, V or Cr ideally.

In addition, it is not necessary as for  $R^1$  with nitrate salt, as for  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for  $R^1$  or  $R^2$  even in same, so to be ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which is done.

In addition, with  $x \geq 1$ ,  $y \geq 0$ , and  $z \geq 0$ , it is a atomic valency of  $x+y$ =element M.

# [0063]

## ii)inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from

ンから構成される。

[0064]

iii)任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的な硝酸塩含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加の配位子が混合物に追加されてもよい。

硝酸塩含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリアル、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

[0065]

好適な前駆原料混合物は、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_3)$ 、 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸ガリウム、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$  または  $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$  から成り、これらが  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

[0066]

ハロゲン化物含有化合物のための前駆原料混合物:ハロゲン化物含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。

i)  $\text{MR}_x^1\text{R}_y^2\text{A}_z$

ここで、M は Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には Ti、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、V または Cr である。

また、 $\text{R}^1$  はハロゲン化物であり、 $\text{R}^2$  は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリアル、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化

the  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ alkane.

[0064]

iii)option additive

During retention or evaporation it disassembles, or in chemical incase of anxiety nitrate salt content compound which has tendency which the rearrangement is done, in order to improve stability of compound, theadditional ligand may be added by blend.

In case of anxiety adduct of nitrate salt content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine、phosphorous acid salt, aryl、amine、arsine、stibine、ether、sulfide、nitrile、iso nitrile、alkene、pyridine、heterocyclic compound、tetrahydrofuran、dimethylformamide、macrocyclic molecule、Schiff base、cycloalkene、alcohol、phosphine oxide、and alkyne etc are included in those.

additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

[0065]

preferred precursor raw material mixture,  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Hf}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_3)$ 、 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ 、the  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ 、gallium nitrate、 $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$  or  $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$  it consists of, these melt inside  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ alkane liquid, are emulsified, or float.

[0066]

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: halide content compound for halide content compound is formed, following way.

i)  $\text{MR}_x^1\text{R}_y^2\text{A}_z$

Here, M with element which is selected from group which includes Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb and Bi, is Ti、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、V or Cr ideally.

In addition, it is not necessary as for  $\text{R}^1$  with halide, as for  $\text{R}^2$  hydrogenation product、alkyl、alkenyl、cycloalkenyl、aryl、alkyne、carbonyl、amide、imide、hydrazide、phosphorus compound、nitrosyl、nitrile (nitril)、nitrate salt、nitrile (nitrile)、with ligand which is selected from

JP2002060944A

物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $R^1$  及び  $R^2$  は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y$ =元素 M の原子価である。

[0067]

## ii)不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

[0068]

## iii)任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なハロゲン化物含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のハロゲン化物配位子が混合物に追加されてもよい。

ハロゲン化物含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for  $R^1$  or  $R^2$  even insame, so to be. ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which is done.

In addition, with  $x \square 1$ ,  $y \square 0$ , and  $z \square 0$ , it is a atomic valency of  $x+y$ =element M.

[0067]

## ii)inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane.

[0068]

## iii)option additive

During retention or evaporation it disassembles, or in chemical incase of anxiety halide content compound which has tendency which the rearrangement is done, in order to improve stability of compound, theadditional halide ligand may be added by blend.

In case of anxiety adduct of halide content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0069】

好適な前駆原料混合物は、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{CoCl}_3$ 、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-Al、B、Ge、Si または As ハロゲン化物から成り、これらが  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0070】

シリル含有化合物のための前駆原料混合物:シリル含有化合物の好適な前駆原料混合物は、次のように構成される。



ここで、M は Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb 及び Bi を含むグループから選択される元素であり、好適には Ti、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、V または Cr である。

また、 $\text{R}^1$  はシリルであり、 $\text{R}^2$  は水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は同一の配位子であっても、そうでなくてもよい。

A はホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビジ、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子である。

また、 $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、及び  $z \geq 0$  であり、 $x+y$ =元素 M の原子価である。

【0071】

ii)不活性液

不活性液は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、

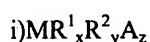
additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

【0069】

preferred precursor raw material mixture, it consists of  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{HfCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{CoCl}_3$ 、dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-Al、B、Ge、Si or Ashalide, these melt inside  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  alkane liquid, are emulsified, or float.

【0070】

preferred precursor raw material mixture of precursor raw material mixture: silyl content compound for silyl content compound is formed, following way.



Here, M with element which is selected from group which includes Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb and Bi, is Ti、Zr、Hf、Si、Ga、Sn、Co、V or Cr ideally.

In addition, it is not necessary as for  $\text{R}^1$  with silyl, as for  $\text{R}^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, as for  $\text{R}^1$  or  $\text{R}^2$  even in same, so to be. ligand

A phosphine, phosphorous acid salt, is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, and water, coordinate bond of option it is a ligand which is done.

In addition, with  $x \geq 1$ 、 $y \geq 0$ 、and  $z \geq 0$ , it is a atomic valency of  $x+y$ =element M.

【0071】

ii)inactivity liquid

inactivity liquid aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether,

チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物を含むグループから選択される。

好適には、不活性液は基本的に、 $C_5$ - $C_{12}$  アルカンから構成される。

【0072】

iii)任意添加剤

保存または気化の間に分解する、または化学的に再配列する傾向のある不安的なシリル含有化合物の場合、化合物の安定性を改善するために、追加のシリル配位子が混合物に追加されてもよい。

シリル含有化合物の不安的なアダクトの場合、化合物の安定性を改善するために、追加のアダクトが混合物に追加され得る。

化合物の安定性を改善するために、他の配位化合物が混合物に追加されてもよく、それらにはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンなどが含まれる。

全ての任意の添加剤は、容量で不活性液の30%程度を占めるに過ぎない。

【0073】

好適な前駆原料混合物は、 $N(SiMe_3)_2Li$ 、 $Na$  または  $K;B(CH_2SiMe_3)_3; \{(Me_3Si)_2N\}_3-B$ 、 $Al$ 、 $Ga$  または  $In; (Me_3SiCH_2)_4-Ti$ 、 $Zr$  または  $Hf; \{(Me_3Si)_2N\}_2-Zn$ 、 $Cd$  または  $Hg$  から成り、これらが  $C_5$ - $C_{12}$  アルカン液内に溶解、乳化、または浮遊される。

【0074】

以下の例は、本発明を例証するために、また本発明の幾つかの利点を実証するために提供されるものである。

【0075】

例 1: 前駆原料混合物を使用する化学蒸着反応炉内での膜の付着

この例では、基板が CVD のための好適な反応炉内に配置され、2 つの異なる前駆原料混合物を用いて、複合要素金属、酸化金属、窒化金属、またはケイ化金属  $Hf$  及び  $Al$  含有膜が付着

amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, is selected from group which includes nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend.

As for inactivity liquid it is constituted to basic, to ideal, from the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane.

【0072】

iii)option additive

During retention or evaporation it disassembles, or in chemical incase of anxiety silyl content compound which has tendency which the rearrangement is done, in order to improve stability of compound, theadditional silyl ligand may be added by blend.

In case of anxiety adduct of silyl content compound, in order to improve stability of compound, additional adduct can be added by blend.

In order to improve stability of compound, other coordination compound may be added by blend, phosphine, phosphorous acid salt, aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne etc are included in those.

additive of all option only occupies 30% extent of inactivity liquid with the volume.

【0073】

preferred precursor raw material mixture,  $N(SiMe_3)_{<sub>2</sub>Li}$ ,  $Na$  or  $K;B(CH_2SiMe_3)_{<sub>3</sub>}; \{(Me_3Si)_{<sub>2</sub>N\}_{<sub>3</sub>-B}$ ,  $Al$ ,  $Ga$  or  $In; (Me_3SiCH_2)_{<sub>4</sub>-Ti}$ ,  $Zr$  or  $Hf; \{(Me_3Si)_{<sub>2</sub>N\}_{<sub>2</sub>-Zn}$ ,  $Cd$  or it consists of  $Hg$ , these melt inside the  $C_5$ - $C_{12}$ alkane liquid, are emulsified, or float.

【0074】

Example below in order to exemplify this invention, is something which is offered in order in addition to prove several benefit of this invention.

【0075】

Uses Example 1: precursor raw material mixture deposit of film inside chemical vapor deposition reaction furnace which

With this example, substrate is arranged inside preferred reaction furnace for the CVD, compound element metal, metal oxide, nitriding metal, or K. conversion metal  $Hf$  and  $Al$ -containing membrane deposit 2 making use of

される。

【0076】

ハフニウム含有前駆原料混合物は、1 リットルのペンタン内に 50g のテトラキス(ジメチルアミノ)ハフニウムと 1g のジメチルアミンを含む。

アルミニウム含有前駆原料混合物は、1 リットルのペンタン内に 50g のトリメチルアミンと 1g のトリメチルアミンを含む。

この例では、前駆原料混合物は気化器内で気化され、蒸気が CVD 反応炉内に導入される。

前駆原料混合物は 40 deg C 乃至 260 deg C で、好適には 40 deg C 乃至 180 deg C で気化される。

基板温度は約 100 deg C 乃至 1200 deg C であり、好適には 200 deg C 乃至 700 deg C である。

金属膜を付着するために、水素、フォーミング・ガス、またはこれらの組み合わせなどの還元反応剤が導入される。

好適な還元剤はフォーミング・ガスである。

酸化金属膜を付着するために、酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、またはこれらの組み合わせなどの酸化剤が導入される。

好適な酸化剤は酸素である。

窒化金属を付着するために、アンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第 3 ブチルアミン、またはこれらの組み合わせなどの窒化反応剤が導入される。

好適な窒化反応剤はアンモニアである。

ケイ化金属膜を付着するために、シラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシラザンなどのケイ化剤が、前駆体蒸気と一緒に CVD 反応炉内に導入され、還元剤が前駆体蒸気と一緒に CVD 反応炉内に導入される。

前駆原料混合物の蒸気及び反応剤が同時に、好適には別々の吸気口を通じて導入される。

【0077】

前述の本方法は、2 つ以上の異なる前駆原料混合物、または 2 つ以上の前駆物質を含む前駆原料混合物を用いて、化学蒸着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。

precursor raw material mixture which differs.

【0076】

hafnium content precursor raw material mixture includes tetrakis (dimethylamino ) hafnium of 50 g and dimethyl amine of 1 g inside pentane of 1 liter.

aluminum-containing precursor raw material mixture includes trimethyl amine of 50 g and trimethyl amine of 1 g inside pentane of 1 liter.

With this example, as for precursor raw material mixture it evaporates inside vaporizer, vapor is introduced into CVD reaction furnace.

precursor raw material mixture with 40 deg C to 260 deg C, evaporates ideally with 40 deg C to 180 deg C.

substrate temperature with approximately 100 deg C to 1200 deg C, is 200 deg C to 700 deg C ideally.

In order to deposit, hydrogen, foaming \* gas, or these combination or other reduction reaction medicines are introduced metal film.

preferred reductant is foaming \* gas.

In order to deposit, oxygen, ozone, water, hydrogen peroxide, nitrous oxide, or these combination or other oxidant are introduced metal oxide membrane.

preferred oxidant is oxygen.

In order to deposit, ammonia, hydrazine, azidization hydrogen, t-butyl amine or these combination or other nitriding reaction medicines is introduced nitriding metal.

preferred nitriding reaction medicine is ammonia.

In order to deposit, silane, disilane, chlorosilane, silyl amine, and silazane or other K. conversion agent, are introduced K. conversion metal film into CVD reaction furnace in precursor vapor and simultaneous, reductant is introduced into CVD reaction furnace in precursor vapor and simultaneous.

vapor and reactant of precursor raw material mixture simultaneously, via separate gas inlet are introduced into ideal.

【0077】

Aforementioned this method is expanded as compound element metal film, metal oxide membrane of option which deposits precursor raw material mixture, where 2 or more differ or making use of precursor raw material mixture which includes precursor of 2 or more, by the chemical vapor deposition, included growth of nitriding metal film, or K.

に拡張される。

本方法はまた、複合要素膜の少なくとも 1 つの要素が前駆原料混合物から導出されるという条件の下で、化学蒸着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。

膜の他の要素は、従来のパブラ技術、または本発明に含まれない前駆原料を用いて付着されてもよい。

前述の本方法はまた、1 つの前駆物質だけを含む前駆原料混合物を用いて、化学蒸着により付着される任意の単一要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。

#### 【0078】

例 2: 不活性液が気化されない膜成長方法この例では、不活性液が気化されず、CVD または ALD 反応炉から逸らされる。

前駆原料混合物は前駆物質及び不活性液から成り、不活性液は前駆物質よりも高温で気化する。

前駆原料混合物が気化器内に導入され、そこで前駆物質が気化される。

不活性液は気化されないが、代わりに反応炉から液体の形態で逸らされる。

#### 【0079】

可能な装置構成の 1 つが、図 30 に示される。

図 30 に示されるように、前記原料混合物はアンブルから気化器に送られる。

前駆原料混合物内の前駆物質は気化器内で気化されるが、不活性液は気化されない。

気化された前駆物質は反応炉内に移送される一方、気化されない不活性液は気化器から流出し、トラップ内に収集される。

気化器の温度は不活性液の沸点よりも低く設定される。

#### 【0080】

好適な 1 方法は、90 deg C に設定された気化器温度の下で、ジメチルエチルアミン・アラニン及びデカン(沸点 174 deg C)から成る前駆原料混

conversion metal film.

In addition as for this method, as under condition that, element of at least one of compound element membrane is guided from precursor raw material mixture, the compound element metal film, metal oxide membrane of option which deposits by chemical vapor deposition, included growth of nitriding metal film, or K. conversion metal film, it is expanded.

Other element of film may deposit making use of precursor starting material which is not included in conventional bubbler technology, or this invention.

In addition as for aforementioned this method, as single element metal film, metal oxide membrane of option which deposits making use of precursor raw material mixture which includes just precursor of one, by chemical vapor deposition, included the growth of nitriding metal film, or K. conversion metal film, it is expanded.

#### 【0078】

With this example of film-growing method Example 2: inactivity liquid not evaporating, the inactivity liquid does not evaporate, is eluded from CVD or ALD reaction furnace.

precursor raw material mixture consists of precursor and inactivity liquid, inactivity liquid evaporates with high temperature in comparison with precursor.

precursor raw material mixture is introduced into vaporizer, precursor evaporates there.

inactivity liquid does not evaporate. In substituting from reaction furnace it is eluded with morphological form of the liquid.

#### 【0079】

one of possible equipment configuration, is shown in Figure 30.

As shown in Figure 30, aforementioned raw material mixture is sent to vaporizer from ampoule.

precursor inside precursor raw material mixture evaporates inside vaporizer, but inactivity liquid does not evaporate.

As for precursor which evaporates although it is transported inside reaction furnace as for inactivity liquid which does not evaporate it flows out from vaporizer, is collected inside trap.

temperature of vaporizer is set low in comparison with boiling point of the inactivity liquid.

#### 【0080】

preferred 1 method under vaporizer temperature which is set to 90 deg C, uses precursor raw material mixture which consists of dimethyl ethylamine \* alanine and decane (boiling



合物を使用する。

【0081】

前述の本方法は、気化器温度が前駆物質を揮発させるのに十分である一方、前駆原料混合物内の不活性液の沸点よりも低いという条件の下で、化学蒸着または原子層付着により付着される、単一要素膜または複合要素膜の成長を含むように拡張される。

【0082】

例 3: 前駆原料混合物を用いる、原子層付着 (ALD) 反応炉内における金属、酸化金属、または窒化金属の付着

この実施例では、基板が ALD 用の好適な反応炉、例えばマイクロケミストリ社から販売される F-200 反応炉内に配置され、2 つの異なる前駆原料混合物を用いて、Zr 及び Hf を含む複合要素金属膜、酸化金属膜、または窒化金属膜が付着される。

ALD は、気化された前駆物質、反応剤、及びパーズ・ガスを順次的に交互にパルス的に送り込むことにより、循環式に行われる。

【0083】

ジルコニウム含有前駆原料混合物は、1 リットルのペンタン内に 50g の硝酸ジルコニウムを含む。

ハフニウム含有前駆原料混合物は、1 リットルのペンタン内に 50g の酸化第 3 ブトキシ・ハフニウムを含む。

この例では、前駆原料混合物が気化器内で気化され、蒸気が反応炉内に循環的に導入される。

金属膜を付着するために、水素、フォーミング・ガス、またはこれらの組み合わせなどの還元反応剤が導入される。

好適な還元剤はフォーミング・ガスである。

酸化金属膜を付着するために、酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、またはこれらの組み合わせなどの酸化剤が導入される。

好適な酸化剤は水である。

窒化金属を付着するために、アンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第 3 ブチルアミン、またはこれらの組み合わせなどの窒化反応剤が導入される。

point 174 deg C ).

【0081】

As aforementioned this method, although vaporizer temperature is fully in order volatilization to do precursor under condition that, is low in comparison with boiling point of inactivity liquid inside precursor raw material mixture deposits by chemical vapor deposition or atomic layer deposit, included growth of single element membrane or compound element membrane it is expanded.

【0082】

Uses example 3: precursor raw material mixture, inside atomic layer deposit (ALD) reaction furnace deposit of metal, metal oxide, or nitriding metal which

With this Working Example, it is arranged inside F-200 reaction furnace where substrate is sold from preferred reaction furnace, for example micro Kemi ス tri corporation for ALD, compound element metal film, metal oxide membrane, or nitriding metal film which includes Zr and Hf 2 making use of precursor raw material mixture which differs, deposits.

ALD is done in circulating type precursor, reactant, and purge \* gas which evaporate by sending to pulsewise alternately in sequential.

【0083】

zirconium content precursor raw material mixture includes zirconium nitrate of 50 g inside the pentane of 1 liter.

hafnium content precursor raw material mixture includes oxidation third butoxy \* hafnium of 50 g inside the pentane of 1 liter.

With this example, precursor raw material mixture inside vaporizer, it evaporates, the vapor is introduced into circulating type into reaction furnace.

In order to deposit, hydrogen, foaming \* gas, or these combination or other reduction reaction medicines are introduced metal film.

preferred reductant is foaming \* gas.

In order to deposit, oxygen, ozone, water, hydrogen peroxide, nitrous oxide, or these combination or other oxidant are introduced metal oxide membrane.

preferred oxidant is water.

In order to deposit, ammonia, hydrazine, azidization hydrogen, t-butyl amine or these combination or other nitriding reaction medicines is introduced nitriding metal.

JP2002060944A

好適な窒化反応剤はアンモニアである。

【0084】

前駆原料混合物は 40 deg C 乃至 260 deg C で、好適には 40 deg C 乃至 180 deg C で気化される。

基板温度は約 100 deg C 乃至約 1200 deg C であり、好適には 150 deg C 乃至 500 deg C である。

前駆物質、反応剤、及び不活性パージ・ガス (N<sub>2</sub>, Ar または他の不活性ガス) が、反応炉内に次の順序でパルス的に送られる。

- 1) Hf 含有前駆原料混合物の蒸気
- 2) 不活性パージ・ガス
- 3) 反応剤
- 4) 不活性パージ・ガス
- 5) Zr 含有前駆原料混合物の蒸気
- 6) 不活性パージ・ガス
- 7) 反応剤
- 8) 不活性パージ・ガス

【0085】

前駆物質及び反応剤パルス(それぞれ前記ステップ 1、5 及びステップ 3、7)は、0.1 秒乃至 1 秒、好適には 0.5 秒間持続する。

不活性ガス・パージ・パルス(ステップ 2、4、6、8)は、0.2 秒乃至 5 秒、好適には 2 秒間持続する。

ステップ 1 乃至 8 の完了が 1 サイクルに相当し、1 サイクルの完了により、ZrHf 含有膜の約 0.4 乃至 2 単層、すなわち約 0.1nm が付着される。

この例では、付着される ZrHf 含有膜の好適な厚さは、50nm であるので、500 サイクルの前述のガス交換が行われる。

【0086】

前述の本方法は、2 つ以上の異なる前駆原料混合物、または 2 つ以上の前駆物質を含む前駆原料混合物を用いて、原子層付着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。

本方法はまた、複合要素膜の少なくとも 1 つの要素が前駆原料混合物から導出されるという条件の下で、原子層付着により付着される任意の複合要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、ま

preferred nitriding reaction medicine is ammonia.

【0084】

precursor raw material mixture with 40 deg C to 260 deg C, evaporates ideally with 40 deg C to 180 deg C.

substrate temperature with approximately 100 deg C to approximately 1200 deg C, is 150 deg C to 500 deg C ideally.

precursor, reactant, and inactivity purge \* gas (N<sub>2</sub>, Ar or other inert gas), inside reaction furnace are sent to pulsewise with following order.

- 1) vapor of Hf content precursor raw material mixture
- 2) inactivity purge \* gas
- 3) reactant
- 4) inactivity purge \* gas
- 5) vapor of Zr content precursor raw material mixture
- 6) inactivity purge \* gas
- 7) reactant
- 8) inactivity purge \* gas

【0085】

0.5 second persistent it does precursor and reactant pulse (Respectively aforementioned step 1, 5 and step 3, 7), to 0.1 second to 1 second, ideal.

2 second persistent it does inert gas \* purge \* pulse (step 2, 4, 6, 8), to 0.2 second to 5 second, ideal.

Completion of step 1 to 8 is suitable to 1 cycle, approximately 0.4 to 2 monolayer, namely approximately 0.1 nm of ZrHf content membranedeposit by completion of 1 cycle.

Because with this example, as for preferred thickness of ZrHf contentmembrane which deposits, they are 50 nm, aforementioned gas exchange of 500 cycle is done.

【0086】

Aforementioned this method is expanded as compound element metal film, metal oxide membrane of option which deposits precursor raw material mixture, where 2 or more differ or making use of precursor raw material mixture which includes precursor of 2 or more, by atomic layer deposit, included growth of nitriding metal film, or K. conversion metal film.

In addition as for this method, as under condition that, element of at least one of compound element membrane is guided from precursor raw material mixture, the compound element metal film, metal oxide membrane of option which

たはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。

膜の他の要素は、従来のバブラ技術、または本発明に含まれない前駆原料を用いて付着されてもよい。

前述の本方法はまた、1つの前駆物質だけを含む前駆原料混合物を用いて、原子層付着により付着される任意の単一要素金属膜、酸化金属膜、窒化金属膜、またはケイ化金属膜の成長を含むように拡張される。

代替実施例では、例2で前述したように、不活性液が気化されず、ALD反応炉から逸らされる。

【0087】

例4:前駆原料混合物を用いる原子層付着反応炉内でのケイ化金属膜の付着

この例では、基板がALD用の好適な反応炉、例えばマイクロケミストリ社から販売されるF-200反応炉内に配置され、ケイ化コバルト膜が付着される。

ALDは、気化された前駆物質、反応剤、及びページ・ガスを順次的に交互にパルス的に送り込むことにより、循環式に行われる。

この例では、シランがケイ化剤として、また水素が反応剤として使用される。

【0088】

コバルト含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に50gの $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を含む。

この例では、前駆原料混合物が気化器内で気化され、蒸気が反応炉内に循環式に導入される。

【0089】

前駆原料混合物は40 deg C乃至260 deg Cで、好適には40 deg C乃至180 deg Cで気化される。

基板温度は約100 deg C乃至約1200 deg Cであり、好適には200 deg C乃至800 deg Cである。

前駆物質、反応剤、及び不活性ページ・ガス( $\text{N}_2$ 、Arまたは他の不活性ガス)が、反応炉内に次の順序でパルス的に送られる。

1)Co含有前駆原料混合物の蒸気

deposits by atomic layer deposit, included growth of nitriding metal film, or K. conversion metal film, it is expanded.

Other element of film may deposit making use of precursor starting material which is not included in conventional bubbler technology, or this invention.

In addition as for aforementioned this method, as single element metal film, metal oxide membrane of option which deposits making use of precursor raw material mixture which includes just precursor of one, by atomic layer deposit, included the growth of nitriding metal film, or K. conversion metal film, it is expanded.

With alternate embodiment, as mentioned earlier with Example 2, inactivity liquid does not evaporate, is eluded from ALD reaction furnace.

【0087】

Uses example 4: precursor raw material mixture deposit of K. conversion metal film inside atomic layer deposit reaction furnace which

With this example, it is arranged inside F-200 reaction furnace where substrate is sold from preferred reaction furnace, for example micro Kemi ス tri corporation for ALD, K. conversion cobalt film deposits.

ALD is done in circulating type precursor, reactant, and purge \* gas which evaporate by sending to pulsewise alternately in sequential.

In addition hydrogen it is used with this example, silane as the K. conversion agent, as reactant.

【0088】

cobalt-containing precursor raw material mixture  $\text{Co}_2$  of 50 g ( $\text{CO}$ ) includes  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  inside pentane of 1 liter.

With this example, precursor raw material mixture inside vaporizer, it evaporates, the vapor is introduced into circulating type into reaction furnace.

【0089】

precursor raw material mixture with 40 deg C to 260 deg C, evaporates ideally with 40 deg C to 180 deg C.

substrate temperature with approximately 100 deg C to approximately 1200 deg C, is 200 deg C to 800 deg C ideally.

precursor, reactant, and inactivity purge \* gas ( $\text{N}_2$ , Ar or other inert gas), inside reaction furnace are sent to pulsewise with following order.

1) vapor of Co content precursor raw material mixture

JP2002060944A

- 2)不活性パージ・ガス
- 3)水素
- 4)不活性パージ・ガス
- 5)シラン
- 6)不活性パージ・ガス
- 7)水素
- 8)不活性パージ・ガス

【0090】

前駆物質及び反応剤パルス(それぞれ前記ステップ1、5及びステップ3、7)は、0.1秒乃至1秒、好適には0.5秒間持続する。

不活性ガス・パージ・パルス(ステップ2、4、6、8)は、0.2秒乃至5秒、好適には2秒間持続する。

ステップ1乃至8の完了が1サイクルに相当し、1サイクルの完了により、ケイ化コバルトの約0.4乃至2単層、すなわち約0.1nmが付着される。

この例では、付着されるケイ化コバルト膜の好適な厚さは、500nmであるので、5000サイクルの前述のガス交換が行われる。

【0091】

前述の本方法は、原子層付着により付着される $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{HfSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{Pd}_2\text{Si}$ 、 $\text{PtSi}$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{ZrSi}_2$ などの任意のケイ化金属膜、及び任意の複合要素ケイ化金属の成長を含むように拡張され、原子層付着は、少なくとも1つの前駆原料混合物、水素または他の還元剤、及びシランまたは他のケイ化剤を順繰りに使用する。

ケイ化剤にはシラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシルアゼンなどが含まれる。

別の実施例では、ケイ化剤が前駆原料混合物内に導入される。

【0092】

例5:銅の付着

この例では、本方法が銅を付着するために使用される。

銅含有前駆原料混合物は、1リットルのペンタン内に100gの(シクロペンタジエニル) $\text{Cu}(\text{PEt}_3)$ 、及び1gの $\text{PEt}_3$ を含む。

前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで60 deg Cで気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉

2) inactivity purge \* gas

3) hydrogen

4) inactivity purge \* gas

5) silane

6) inactivity purge \* gas

7) hydrogen

8) inactivity purge \* gas

【0090】

0.5 second persistent it does precursor and reactant pulse (Respectively aforementioned step 1, 5 and step 3, 7), to 0.1 second to 1 second, ideal.

2 second persistent it does inert gas \* purge \* pulse (step 2, 4, 6, 8), to 0.2 second to 5 second, ideal.

Completion of step 1 to 8 is suitable to 1 cycle, approximately 0.4 to 2 monolayer, namely approximately 0.1 nm of K. conversion cobalt deposit by completion of 1 cycle.

Because with this example, as for preferred thickness of K. conversion cobalt film which deposits, they are 500 nm, aforementioned gas exchange of 5000 cycle is done.

【0091】

Aforementioned this method is expanded, as included growth of compound element K. conversion metal of K. conversion metal film, and option of  $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{HfSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{Pd}_2\text{Si}$ 、 $\text{PtSi}$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{ZrSi}_2$  or other option which deposits by atomic layer deposit, as for atomic layer deposit, precursor raw material mixture, hydrogen or other reductant, of at least one and uses silane or other K. conversion agent for order.

silane, disilane, chlorosilane, silyl amine, and silyl azide etc are included in K. conversion agent.

With another Working Example, K. conversion agent is introduced into the precursor raw material mixture.

【0092】

Deposit of Example 5: copper

With this example, this method is used copper for in order to deposit.

copper-containing precursor raw material mixture, (cyclopentadienyl) Cu of 100 g ( $\text{PEt}_3$ ), and includes  $\text{PEt}_3$  of 1 g inside pentane of 1 liter.

precursor raw material mixture is transported by vaporizer, there evaporates with 60 deg C, vapor is transported inside

内に移送される。

反応炉内には、水素などの還元剤が存在し、そこで 100 deg C 乃至 300 deg C に、好適には 120 deg C 乃至 250 deg C に過熱された基板上に銅膜が付着される。

【0093】

例 6: タングステンの付着

この例では、本方法がタングステンを付着するために使用される。

前駆原料混合物は、1 リットルのヘキサン内に 100g のヘキサカルボニル・タングステンを含む。

前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで 80 deg C で気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。

反応炉内には、水素などの還元剤が存在し、そこで 200 deg C 乃至 700 deg C に、好適には 600 deg C に過熱された基板上にタングステン膜が付着される。

【0094】

例 7: 窒化タンタルの付着

この例では、本方法が窒化タンタルを付着するために使用される。

タンタル含有前駆原料混合物は、1 リットルのペンタン内に 100g のペンタジメチルアミノタンタル、及び 1g のジメチルアミノを含む。

前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで 60 deg C で気化されて蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。

反応炉内には、アンモニアなどの窒化剤が存在し、そこで 200 deg C 乃至 700 deg C に、好適には 500 deg C に過熱された基板上に窒化タンタル膜が付着される。

【0095】

例 8: 窒化インジウムの付着

この例では、本方法が窒化インジウムを付着するために使用される。

インジウム含有前駆原料混合物は、1 リットルのペンタン内に 100g のトリメチルインジウム、及び 1g のジメチルエチルアミンを含む。

前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで 60 deg C で気化されて蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。

反応炉内には、アンモニアなどの窒化剤が存在

chemical vapor deposition reaction furnace.

hydrogen or other reductant exists inside reaction furnace, there in 100 deg C to 300 deg C, copper film deposits on substrate which overheating is done to ideal in 120 deg C to 250 deg C.

【0093】

Deposit of example 6: tungsten

With this example, this method is used tungsten for in order to deposit.

precursor raw material mixture includes hexacarbonyl \* tungsten of 100 g inside hexane of 1 liter.

precursor raw material mixture is transported by vaporizer, there evaporates with 80 deg C, vapor is transported inside chemical vapor deposition reaction furnace.

hydrogen or other reductant exists inside reaction furnace, there in 200 deg C to 700 deg C, tungsten film deposits on substrate which overheating is done to ideal in 600 deg C.

【0094】

Deposit of example 7: tantalum nitride

With this example, this method is used tantalum nitride for in order to deposit.

tantalum content precursor raw material mixture includes penta dimethylamino tantalum, of 100 g and dimethylamino of 1 g inside pentane of 1 liter.

precursor raw material mixture is transported by vaporizer, there evaporates with 60 deg C and vapor is transported inside chemical vapor deposition reaction furnace.

ammonia or other nitriding agent exists inside reaction furnace, there in 200 deg C to 700 deg C, tantalum nitride film deposits on substrate which overheating is done to ideal in 500 deg C.

【0095】

Deposit of Example 8: nitriding indium

With this example, this method is used nitriding indium for in order to deposit.

indium content precursor raw material mixture includes trimethyl indium, of 100 g and dimethyl ethylamine of 1 g inside pentane of 1 liter.

precursor raw material mixture is transported by vaporizer, there evaporates with 60 deg C and vapor is transported inside chemical vapor deposition reaction furnace.

ammonia or other nitriding agent exists inside reaction

JP2002060944A

し、そこで 100 deg C 乃至 700 deg C に、好適には 300 deg C に過熱された基板上に窒化インジウム膜が付着される。

[0096]

例 9: ケイ酸ジルコニウムの付着

この例では、本方法がケイ酸ジルコニウムを付着するために使用される。

前駆原料混合物は、1 リットルのヘキサン内に 100g の酸化第 3 ブトキシ・ジルコニウムを含む。

第 2 の前駆原料混合物は、1 リットルのヘキサン内に 100g のテトラエトキシシランを含む。

前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで 80 deg C で気化されて、蒸気が化学蒸着反応炉内に移送される。

反応炉内には、酸素などの酸化剤が存在し、そこで 200 deg C 乃至 700 deg C に、好適には 500 deg C に過熱された基板上にケイ酸ジルコニウム膜が付着される。

[0097]

例 10: トランジスタの  $Al_2O_3$  ゲート誘電体の形成

この例では、図 1 に示されるように、本方法が PFET 及び NFET のゲート誘電体層 15 を形成する  $Al_2O_3$  を付着するために使用される。

パターン化構造を含むシリコン・ウエハ基板が使用される。

基板の選択領域が、トランジスタのサイト間に配置される浅トレンチ分離 (STI) 酸化物を含み、他の領域がフィールド酸化物を含み、裸 Si の選択領域がトランジスタが配置される領域内において露出される。

次に、基板が好適なモジュール式クラスタ・ツール内に配置され、真空を破壊することなく、裸 Si の表面が処理されて原位置に  $SiO_xN_y$  層が形成され、その後、本発明の CVD プロセスにより、 $Al_2O_3$  層が 1nm 乃至 100nm の厚さに付着される。

次に、ウエハがモジュール式クラスタ・ツールの第 2 のモジュールに移送され、そこで真空を破壊することなく、ゲート電極が  $Al_2O_3$  上に付着される。

[0098]

本方法による  $Al_2O_3$  の付着のために、前駆原料混合物は、1 リットルのヘキサン内に 103g のジメチルエチルアミン・アラン及び 10g のジメチルエ

furnace, there in 100 deg C to 700 deg C, nitriding indium film deposits on substrate which overheating is done to ideal in 300 deg C.

[0096]

Deposit of example 9: zirconium silicate

With this example, this method is used zirconium silicate for in order to deposit.

precursor raw material mixture includes oxidation third butoxy \* zirconium of 100 g inside hexane of 1 liter.

second precursor raw material mixture includes tetraethoxysilane of 100 g inside hexane of 1 liter.

precursor raw material mixture is transported by vaporizer, there evaporates with 80 deg C, vapor is transported inside chemical vapor deposition reaction furnace.

oxygen or other oxidant exists inside reaction furnace, there in 200 deg C to 700 deg C, zirconium silicate film deposits on substrate which overheating is done to ideal in 500 deg C.

[0097]

Formation of  $Al_2O_3$  gate dielectric of example 10: transistor

With this example, as shown in Figure 1,  $Al_2O_3$  where this method forms gate dielectric layer 15 of PFET and NFET is used for in order to deposit.

silicon \* wafer substrate which includes patterning structure is used.

Selective domain of substrate, including trench isolation which is arranged between site of transistor (STI) oxide shallow, other domain including field oxide, it is exposed selective domain of the naked Si in inside domain where transistor is arranged.

Next, substrate is arranged inside preferred module type cluster \* tool, surface of naked Si being treated without destroying vacuum,  $SiO_xN_y$  layer is formed by original position,  $Al_2O_3$  layer deposits in thickness of 1 nm to 100 nm after that, by CVD process of this invention.

Next, wafer is transported by second module of module type cluster \* tool, gate electrode deposits on  $Al_2O_3$  without destroying vacuum there.

[0098]

With this method for depositing  $Al_2O_3$ , precursor raw material mixture includes dimethyl ethylamine \* alane of 103 g and dimethyl ethylamine of 10 g inside hexane of 1 liter.

チルアミンを含む。

前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで 80 deg C で気化されて、蒸気がクラスター・ツールの化学蒸着モジュールに移送される。

モジュール内には、酸素、オゾン、 $N_2O$ 、水、またはこれらの混合物などの酸化剤が存在し、そこで  $Al_2O_3$  膜が 200 deg C で付着される。

【0099】

例 11: トランジスタの  $ZrO_2$  ゲート誘電体の形成

この例では、図 1 に示されるように、本方法が PFET 及び NFET のゲート誘電体層 15 を形成する  $ZrO_2$  を付着するために使用される。

パターン化構造を含むシリコン・ウエハ基板が使用される。

基板の選択領域が、トランジスタのサイト間に配置される浅トレンチ分離(STI)酸化物を含み、他の領域がフィールド酸化物を含み、裸 Si の選択領域がトランジスタが配置される領域内において露出される。

次に、基板が好適なモジュール式クラスター・ツール内に配置され、真空を破壊することなく、裸 Si の表面が処理されて、原位置に  $SiO_xN_y$  層が形成され、その後、本発明の CVD プロセスにより  $ZrO_2$  層が 1nm 乃至 100nm の厚さに付着される。

次に、ウエハがモジュール式クラスター・ツールの第 2 のモジュールに移送され、そこで真空を破壊することなく、ゲート電極が  $ZrO_2$  上に付着される。

【0100】

本方法による  $ZrO_2$  の付着のために、前駆原料混合物は、1 リットルのヘキサン内に 100g の酸化第 3 ブトキシ・ジルコニウムを含む。

前駆原料混合物が気化器に移送され、そこで 80 deg C で気化されて、蒸気がクラスター・ツールの化学蒸着モジュールに移送される。

モジュール内には、酸素、オゾン、 $N_2O$ 、水、またはこれらの混合物などの酸化剤が存在し、そこで  $ZrO_2$  膜が 400 deg C で付着される。

【0101】

例 12: トランジスタのゲート誘電体の形成

この例では、本方法がトランジスタのゲート誘電体を付着するために使用される。

図 4 に示されるように、トランジスタ素子は導電

precursor raw material mixture is transported by vaporizer, there evaporates with 80 deg C, vapor is transported to chemical vapor deposition module of cluster \* tool.

oxygen, ozone,  $N_2O$ , water, or these blend or other oxidant exists inside module,  $Al_2O_3$  film is 200 deg C there and it deposits.

【0099】

Formation of  $ZrO_2$  gate dielectric of example 11: transistor

With this example, as shown in Figure 1,  $ZrO_2$  where this method forms gate dielectric layer 15 of PFET and NFET is used, for in order to deposit.

silicon \* wafer substrate which includes patterning structure is used.

Selective domain of substrate, including trench isolation which is arranged between site of transistor (STI) oxide shallow, other domain including field oxide, it is exposed selective domain of the naked Si in inside domain where transistor is arranged.

Next, substrate is arranged inside preferred module type cluster \* tool, surface of naked Si being treated without destroying vacuum,  $SiO_xN_y$  layer is formed by original position,  $ZrO_2$  layer deposits in thickness of 1 nm to 100 nm after that, by CVD process of this invention.

Next, wafer is transported by second module of module type cluster \* tool, gate electrode deposits on  $ZrO_2$  without destroying vacuum there.

【0100】

With this method for depositing  $ZrO_2$ , precursor raw material mixture includes oxidation third butoxy \* zirconium of 100 g inside hexane of 1 liter.

precursor raw material mixture is transported by vaporizer, there evaporates with 80 deg C, vapor is transported to chemical vapor deposition module of cluster \* tool.

oxygen, ozone,  $N_2O$ , water, or these blend or other oxidant exists inside module,  $ZrO_2$  film is 400 deg C there and it deposits.

【0101】

Formation of gate dielectric of Example 12: transistor

With this example, this method is used gate dielectric of transistor for in order to deposit.

As shown in Figure 4, transistor element is formed on

性領域 51 上に形成され、ゲート誘電体 53 上に形成されるゲート電極 52 と、ゲート電極 52 の両側に形成される 1 対の n 型ソース/ドレイン領域 54 とを含む。

ゲート誘電体 53 は、本方法により付着され、異なる材料のドーブまたは非ドーブ混合物、層、またはこれらの組み合わせから構成される。

ゲート誘電体 53 の任意の上層 57 は、ドーパント拡散障壁として作用し、ゲート電極 52 の付着の間に、構造を安定化させる。

ゲート誘電体 53 の任意の下層 55 は、電子障壁層として、または下側のシリコンの酸化を防止する層として作用するか、両方の役割を果たす。

ゲート誘電体 53 の中間層 56 は、高い K を有する誘電体層である。

[0102]

好適な下層 55 は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  などの誘電材料から成り、シリコン基板の酸化または窒化により用意されるか、別々に付着される。

他の好適な下層材料には、酸化金属や金属ケイ酸塩が含まれる。

高い K を有する中間誘電体層 56 は、次のような誘電材料、すなわち、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、イットリウム、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、これらのドーブまたは非ドーブ混合物、層または組み合わせから構成される。

中間層 56 は、異なる材料の幾つかの層から構成されてもよく、例えば、酸化アルミニウムの層間に挟まれた酸化ハフニウムの層であったり、酸化ジルコニウムと酸化ハフニウムの混合物などの比較的同質の混合物から成る層である。

任意の上層 57 は、中間層の酸化または窒化表面であったり、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、アルミノケイ酸塩、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ランタン、或いはこれらのドーブまたは非ドーブ混合物、層または組み合わせなどの、誘電材料が付着されたものである。

好適なゲート誘電体は、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  の下層と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  または  $\text{HfO}_2$  の中間層と、窒化酸化金属の上部障壁層とから構成される。

electrical conductivity domain 51, includes the n-type source/drain domain 54 of one pair which is formed to both sides of gate electrode 52 and the gate electrode 52 which are formed on gate dielectric 53.

gate dielectric 53 deposits by this method, is constituted from dope or undoped blend, layer, or these combinations of material which differs.

top layer 57 of option of gate dielectric 53 operates as dopant diffusion barrier, during deposit of gate electrode 52, structure is stabilized.

bottom layer 55 of option of gate dielectric 53 operates as layer which prevents oxidation of silicon of underside as electron barrier layer, or, or carries out role of both.

intermediate layer 56 of gate dielectric 53 is dielectric layer which possesses high K.

[0102]

preferred bottom layer 55 consists of  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  or other dielectric material, is prepared by oxidation or nitriding of silicon substrate, or deposits separately.

metal oxide and metal silicate are included in other preferred bottom layer charge.

intermediate dielectric layer 56 which possesses high K is formed from these dope or undoped blend, layer or combination of following kind of dielectric material, namely,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、yttrium、aluminic acid yttrium、aluminic acid lanthanum、silicic acid lanthanum、silicic acid yttrium、silicic acid hafnium、zirconium silicate、.

At layer of oxidation hafnium intermediate layer 56 may be constituted from however many layer of material which differs, to interlayer of for example aluminum oxide was put between, blend or other of zirconium oxide and oxidation hafnium relatively it is a layer which consists of blend of same material.

With oxidation or nitriding surface of intermediate layer,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、aluminosilicate、silicic acid yttrium、zirconium silicate、silicic acid hafnium、silicic acid lanthanum、or these dope or undoped blend、layer or it combines top layer 57 of option, and it is something where or other、dielectric material deposits.

preferred gate dielectric, bottom layer and is formed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  or  $\text{HfO}_2$  of  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  from intermediate layer and upper part barrier layer of nitriding metal oxide.



ゲート誘電体 53 内の少なくとも 1 つの構成要素が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、CVD または ALD 反応炉内において、前駆原料混合物の蒸気により膜を付着する方法により、付着される。

[0103]

図 6 乃至図 13 は、本方法によるトランジスタの好適な形成を示す断面図である。

ゲート誘電体 53 の形成が、アプライド・マテリアルズ社により製造されるクラスター・ツール内で原位で行われる。

図 6 において、清浄表面を有する(自然の  $\text{SiO}_2$  が存在しない)シリコン基板 50 が出発点となる。

図 7 では、シリコン基板 50 が酸化及び窒化されて、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  層が下層 55 として形成される。

図 8 では、酸化ジルコニウムの中間層 56 が本方法により形成される。

これは酸化第 t ブトキシ・ジルコニウム及びヘキサンの前駆原料混合物を利用し、前駆原料混合物を 80 deg C で気化し、次に、酸素、オゾン、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  またはこれらの混合物などの酸化剤が存在する化学蒸着反応炉内において、 $\text{ZrO}_2$  膜を  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  層上に 400 deg C で付着する。

図 9 では、上層 57 が  $\text{ZrO}_2$  表面のプラズマ窒化物形成により形成される。

図 10 では、ポリシリコンがゲート電極 52 として付着される。

図 11 乃至図 13 では、ゲートが形成され、拡張打込みが行われ、スペーサ 58 が形成され、ソース/ドレイン打込みが行われて、完全な素子が形成される。

続くコンタクト形成のステップなどは省略されている。

[0104]

例 13: 金属ゲートを用いるトランジスタの形成

この例では、本方法が金属ゲートを用いるトランジスタを形成するために使用される。

図 1 に示されるように、CMOS 集積回路は、単一基板上に形成される n 型電界効果トランジスタ(NFET)及び p 型電界効果トランジスタ(PFET)の両方を含む。

constituent of at least one inside gate dielectric 53, uses namely, precursor raw material mixture with this method, precursor raw material mixture evaporates, deposits by method which deposits ininside CVD or ALDreaction furnace, with vapor of precursor raw material mixture film.

[0103]

Figure 6 to Figure 13 is sectional view which shows preferred formation of transistor with this method.

Formation of gate dielectric 53, inside cluster \* tool which is produced by the Applied \* materials corporation is done with original position.

In Figure 6, ( $\text{SiO}_2$  of natural does not exist.) silicon substrate 50 which possesses cleaning surface becomes the starting point.

With Figure 7, silicon substrate 50 being done oxidation and nitriding,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  layer it is formed as bottom layer 55.

With Figure 8, intermediate layer 56 of zirconium oxide it is formed by this method.

As for this making use of oxidation tbutoxy \* zirconium and precursor raw material mixture of hexane, precursor raw material mixture it evaporates with 80 deg C, next,  $\text{ZrO}_2$  film with respect to  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  layer it deposits with 400 deg C oxygen, ozone,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  or in inside the chemical vapor deposition reaction furnace where these blend or other oxidant exist.

With Figure 9, top layer 57 it is formed by plasma nitride formation of the  $\text{ZrO}_2$  surface.

With Figure 10, polysilicon it deposits as gate electrode 52.

With Figure 11 to Figure 13, gate is formed, extended insertion is done, the spacer 58 is formed, source/drain insertion is done, complete element is formed.

step etc of contact formation which continues is abbreviated.

[0104]

Uses Example 13: metal gate formation of transistor which

With this example, it is used in order to form transistor to which this method uses metal gate.

As shown in Figure 1, CMOS integrated circuit n-type electric field effect transistor which is formed on the single substrate (NFET) and includes both of p-type electric field effect transistor (PFET).

JP2002060944A

NFET 素子 11 は、基板 10 の p 型導電性領域 13 上に形成され、ゲート誘電体 15 上に形成されるゲート電極 14 と、ゲート電極 14 の横方向の両側に形成される 1 対の n 型ソース/ドレイン領域 16 とを含む。

同様に、PFET 素子 17 が基板 10 の n 型導電性領域 18 上に形成され、ゲート誘電体 15 上に形成されるゲート電極 19 と、ゲート電極 19 の両側の側壁に沿って形成される 1 対の p 型導電性ソース/ドレイン領域 20 とを含む。

NFET 及び PFET 素子は、浅トレンチ分離 21 及びスペーサ 22 により分離される。

この例では、ゲート電極 14 または 19 が、適切な仕事関数を有するバルク金属または合金から成る。

NFET 素子 11 のゲート電極 14 として適切な金属には、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr 及びこれらの合金などが含まれる。

NFET に好適な少なくとも 1 つの金属が、W、Mo、Cr 及び Cu と合金化され、ゲート電極 14 を形成してもよい。

PFET 素子 17 のゲート電極 19 として適切な金属には、Ni、Pt、Be、Ir、Te、Re 及び Rh などが含まれる。

PFET に好適な少なくとも 1 つの金属が、W、Mo、Cr 及び Cu と合金化され、ゲート電極 19 を形成してもよい。

この実施例では、NFET または PFET 要素、すなわちゲート電極 14、ゲート電極 19、及びゲート誘電体 15 の少なくとも 1 つが、本方法により付着される。

ゲート誘電体 15 は、例 2 で述べたように、本方法により付着され得る。

[0105]

#### 例 14: トランジスタの形成

この例では、本方法が金属ゲートを用いるトランジスタを形成するために使用される。

図 14 は、NFET 及び PFET を含む一般的な素子構造を示す。

この実施例では、NFET 及び PFET が単一の p 型導電基板 60 上に形成される。

NFET 素子 61 は、基板 60 の p 型導電性領域上に形成され、ゲート誘電体 64 上に形成されるゲート電極 62 と、ゲート電極 62 の横方向の両側

NFET element 11 is formed on p-type electrical conductivity domain 13 of substrate 10, includes n-type source/drain domain 16 of one pair which is formed to both sides of transverse direction of gate electrode 14 and gate electrode 14 which are formed on gate dielectric 15.

p-type electrical conductivity source/drain domain 20 of one pair which is formed alongside side wall of the both sides of gate electrode 19 and gate electrode 19 where in same way, PFET element 17 is formed on n-type electrical conductivity domain 18 of substrate 10, is formed on gate dielectric 15 is included.

NFET and PFET element are separated shallow by trench isolation 21 and the spacer 22.

With this example, gate electrode 14 or 19, consists of bulk metal or alloy which possesses appropriate work function.

Al, Ag, Bi, Cd, Fe, Ga, Hf, In, Mn, Nb, Y, Zr and these alloy etc are included in appropriate metal, as gate electrode 14 of NFET element 11.

metal of preferred at least one, W, Mo, Cr and Cu and alloying is done in NFET, is possible to form gate electrode 14.

Ni, Pt, Be, Ir, Te, Re and Rh etc are included in appropriate metal, as gate electrode 19 of PFET element 17.

metal of preferred at least one, W, Mo, Cr and Cu and alloying is done in PFET, is possible to form gate electrode 19.

With this Working Example, at least one of NFET or PFET element, namely gate electrode 14, gate electrode 19, and gate dielectric 15, deposits by this method.

gate dielectric 15, as expressed with Example 2, can deposit by this method.

[0105]

#### Formation of Example 14: transistor

With this example, it is used in order to form transistor to which this method uses metal gate.

Figure 14 shows general element structure which includes NFET and PFET.

With this Working Example, NFET and PFET are formed on single p-type conductive substrate 60.

NFET element 61 is formed on p-type electrical conductivity domain of substrate 60, includes n-type source/drain domain 65 of one pair which is formed to both sides of transverse

に形成される 1 対の n 型ソース/ドレイン領域 65 とを含む。

同様に、PFET 素子 71 が基板 60 の n 型ウェル 72 上に形成されて、浅トレンチ分離 73 により分離され、ゲート誘電体 64 上に形成されるゲート電極 74 と、ゲート電極 74 の両側の側壁に沿って形成される 1 対の p 型導電性ソース/ドレイン領域 76 とを含む。

[0106]

図 15 乃至図 24 は、標準的 CMOS フローの可能な形成シーケンスの 1 例を示す部分断面図である。

図 15 では、浅トレンチ分離(STI)73 及び n ウェル 72 を有するシリコン基板 60 が、p 型導電基板の一部に形成される。

図 16 では、ゲート誘電体 64 及びマスキング層 (例えば  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 77 が、基板上に形成される。

ゲート誘電体 64 は、例 12 で述べたように、本方法により付着され得る。

図 17 では、マスキング層 77 内において、NFET ゲートに相当する部分に開口が形成される。

図 18 では、NFET ゲート電極 62 が形成される。

NFET ゲート電極 62 として好適な材料には、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu、Fe、Mn、Nb、V、Re、Pt、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Y、Zr、これらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層が含まれる。

NFET ゲート電極 62 が本方法により付着されもよい。

図 19 では、化学機械研磨(CMP)ステップが実行され、表面が平坦化される。

図 20 乃至図 22 では、図 17 乃至図 19 で示されたステップが、PFET 素子の形成のために繰り返される。

図 20 では、マスキング層 77 内において、PFET ゲートに相当する部分に開口が形成される。

図 21 では、PFET ゲート電極 74 が形成される。

PFET のゲート電極 74 として好適な材料には、ポリシリコン、Ni、W、Mo、Ti、Cr、Te、Cu、Pd、Pt、Be、Au、Ir、Te、Rh、これらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層が含まれる。

PFET ゲート電極 74 が本方法により付着されもよい。

図 22 では、化学機械研磨(CMP)ステップが実行

direction of gate electrode 62 and gate electrode 62 which are formed on gate dielectric 64.

In same way, PFET element 71 being formed on n-type well 72 of substrate 60, it is separated by trench isolation 73 shallow, it includes p-type electrical conductivity source/drain domain 76 of one pair which is formed alongside side wall of both sides of gate electrode 74 and the gate electrode 74 which are formed on gate dielectric 64.

[0106]

Figure 15 to Figure 24 is partial cross section which shows 1 example of possible formation sequence of standard CMOS flow.

With Figure 15, shallow trench isolation (STI) silicon substrate 60 which possesses 73 and nwell 72, is formed to portion of p-type conductive substrate.

With Figure 16, gate dielectric 64 and masking layer (for example  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 77, is formed on substrate.

gate dielectric 64, as expressed with Example 12, can deposit by this method.

With Figure 17, opening is formed to portion which is suitable to NFET gate in inside masking layer 77.

With Figure 18, NFET gate electrode 62 is formed.

These dope or undoped alloy, blend, and multilayer of polysilicon, W, Mo, Ti, Cr, Cu, Fe, Mn, Nb, V, Re, Pt, Ag, Bi, Cd, Fe, Ga, Hf, In, Mn, Y, Zr, are included in preferred material, as NFET gate electrode 62.

NFET gate electrode 62 it deposits by this method and is good.

With Figure 19, chemomechanical polishing (CMP) step is executed, surface is done the planarization.

With Figure 20 to Figure 22, step which is shown with Figure 17 to Figure 19, is repeated for forming PFET element.

With Figure 20, opening is formed to portion which is suitable to PFET gate in inside masking layer 77.

With Figure 21, PFET gate electrode 74 is formed.

These dope or undoped alloy, blend, and multilayer of polysilicon, Ni, W, Mo, Ti, Cr, Te, Cu, Pd, Pt, Be, Au, Ir, Te, Rh, are included in preferred material, as gate electrode 74 of PFET.

PFET gate electrode 74 it deposits by this method and is good.

With Figure 22, chemomechanical polishing (CMP) step is

され、表面が平坦化される。

図 23 では、NFET 及び PFET のそれぞれに対して、拡張打込みが障壁を通じて行われる。

図 24 では、スペーサ形成プロセスの後に、NFET 及び PFET のそれぞれに対してソース/ドレイン打込みが障壁を通じて実行され、素子形成が完了する。

この実施例では、ゲート電極及びゲート誘電体などの、少なくとも 1 つ以上の層または層の構成要素が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、CVD または ALD 反応炉内において、前駆原料混合物の蒸気により膜を付着する方法により付着される。

#### [0107]

##### 例 15: 積層コンデンサの形成

この例では、本方法により付着される少なくとも 1 構成要素を組み込む、集積回路コンデンサが形成される。

図 2 に示されるように、典型的なコンデンサが基板 30 上に、バリア 32 と一緒に形成され、プラグ 31 によりトランジスタに接続される。

コンデンサは、底部電極 33、(強誘電性または非強誘電性の)誘電体 34、及び頂部電極 35 を含む。

この実施例では、プラグ 31、バリア 32、底部電極 33、誘電体 34、及び頂部電極 35 を含む少なくとも 1 つのコンデンサ要素が、本方法により付着される。

#### [0108]

図 25 乃至図 29 は、コンデンサの可能な形成シーケンスの 1 例を示す部分断面図である。

図 25 では、トレンチを有する基板 30 が形成される。

基板 30 はシリコン含有半導体基板、絶縁体上シリコン基板、Ge 基板、SiGe 基板、または GaAs 基板、及び他の類似の基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、及びこれらの混合、組み合わせ及び多層などである。

図 26 では、プラグ材料 31 及び任意のバリア 32 が形成される。

プラグ材料は、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu などの従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着され得る。

executed, surface is done the planarization.

Extended insertion it is done via barrier with Figure 23, NFET and PFET vis-a-vis respectively.

source/drain insertion it is executed via barrier with Figure 24, after the spacer forming process, NFET and PFET vis-a-vis respectively, element formation completes.

With this Working Example, constituent of layer or layer of gate electrode and the gate dielectric or other, at least one, uses namely, precursor raw material mixture with this method, precursor raw material mixture evaporates, deposits by method which deposits in inside CVD or ALD reaction furnace, with the vapor of precursor raw material mixture film.

#### [0107]

##### Formation of example 15: laminated capacitor

With this example, 1 it deposits by this method constituent is installed atleast, integrated circuit condenser is formed.

As shown in Figure 2, typical condenser on substrate 30, is formed in baria 32, and simultaneous is connected to transistor by plug 31.

condenser includes bottom part electrode 33, (ferroelectricity or non-ferroelectricity) dielectric 34, and head electrode 35.

With this Working Example, condenser element of at least one which includes plug 31, baria 32, bottom part electrode 33, dielectric 34, and head electrode 35, deposits by this method.

#### [0108]

Figure 25 to Figure 29 is partial cross section which shows 1 example of possible formation sequence of condenser.

With Figure 25, group board 30 which possesses trench is formed.

substrate 30 silicon substrate, Ge group board, SiGe group board, or GaAs substrate, and others similar substrate, dielectric, metal, organic group board on silicon-containing semiconductor substrate, insulator, is glass, metal oxide, plastic \* polymer substrate, and these mixtures, combination and multilayer etc.

With Figure 26, plug charge baria 32 of 31 and option is formed.

plug charge consists of polysilicon, W, Mo, Ti, Cr, Cu or other conventional electrically conductive material, can deposit making use of this method.

任意の導電バリア 32 は、TaN、TaSiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TiWN、TaAlN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO<sub>2</sub>、SiC、TiPt、TiNPt、TiAlN-Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、RuPt、RuO<sub>2</sub>、WSi、Ti、TiSi、これらのドーブまたは非ドーブのポリシリコン、或いは Al、Pd、Ir、IrO<sub>x</sub>、Os、OsO<sub>x</sub>、MoSi、TiSi、ReO<sub>2</sub>、これらの混合物または多層などの、従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着される。

図 27 では、底部電極 33 が形成される。

底部電極 33 は、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>x</sub>、RuO<sub>x</sub>、TaN、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、これらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、または多層などの、導電材料から構成される。

図 28 では、誘電体 34 が形成される。

誘電体 34 は、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> や、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層などの任意の絶縁材料から構成される。

或いは、誘電体 33 が、化学式 ABO<sub>3</sub> を有するペロブスカイト型の酸化物などの、複合要素金属酸化物から構成されてもよい。

ここで B は、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cu を含むグループから選択される金属を含む、少なくとも 1 つの酸性酸化物であり、A は約 1 乃至約 3 の正の形式電荷を有する少なくとも 1 つの追加のカチオンである。

こうした複合要素金属酸化物には、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコン酸塩、ハフネート (hafnate)、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、及びチタン酸ジルコニウム鉛や、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウムなどのケイ酸塩、更に希土類がドーブされたケイ酸塩などが含まれる。

図 29 では、頂部電極 35 が形成される。

頂部電極 35 は、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>x</sub>、RuO<sub>x</sub>、TaN、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、これらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、またはこれらの多層などの導電材料から構成される。

頂部電極及び底部電極は類似であっても、そうでなくてもよい。

この実施例では、プラグ、バリア、底部電極、誘電体、及び頂部電極を含む少なくとも 1 つ以上の層が、本方法により、すなわち、前駆原料混合物を使用し、前駆原料混合物を気化し、CVD または ALD 反応炉内において、前駆原料混合

conduction baria 32 of option consists of these dope of TaN、TaSiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TiWN、TaAlN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO<sub>2</sub>、SiC、TiPt、TiN Pt、TiAlN-Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、RuPt、RuO<sub>2</sub>、WSi、Ti、TiSi、, or the polysilicon、of undoped or these blend or multilayer or other、conventional electrically conductive material of Al、Pd、Ir、IrO<sub>x</sub>、Os、OsO<sub>x</sub>、MoSi、TiSi、ReO<sub>2</sub>、candeposit making use of this method.

With Figure 27, bottom part electrode 33 is formed.

bottom part electrode 33 is formed from these dope or undoped alloy、blend、or multilayer or other、electrically conductive material of the Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>x</sub>、RuO<sub>x</sub>、TaN、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、

With Figure 28, dielectric 34 is formed.

dielectric 34, is formed from these alloy、blend of SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or other metal oxide、or insulating material of multilayer or other option.

Or, dielectric 33 may be constituted, from oxide or other、compound element metal oxide of the perovskite type which possesses Chemical Formula ABO<sub>3</sub>.

B includes metal which is selected from group which includes Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cu here, with acidic oxide of at least one, A is the additional cation of at least one which possesses positive form electric charge of approximately 1 to approximately 3.

strontium titanate \* barium、zirconic acid salt、Hough ne — jp7 (ha fnate), lead titanate、aluminic acid yttrium、aluminic acid lanthanum、and zirconium titanate lead and silicic acid hafnium、zirconium silicate or other silicate、furthermore rare earth silicate etc which dope is done is included in such compound element metal oxide.

With Figure 29, head electrode 35 is formed.

head electrode 35 these dope or undoped alloy、blend、of polysilicon、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>x</sub>、RuO<sub>x</sub>、TaN、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、or is formed from these multilayer or other electrically conductive material.

It is not necessary head electrode or bottom part electrode even in, so to be.

With this Working Example, layer of at least one which includes plug、baria、bottom part electrode、dielectric、and the head electrode, uses namely, precursor raw material mixture with this method, precursor raw material mixture evaporates, deposits by method which deposits in inside CVD

物の蒸気により膜を付着する方法により、付着される。

【0109】

#### 例 16: トレンチ・コンデンサの形成

この例では、本方法により付着される少なくとも 1 つの構成要素を組み込む、集積回路トレンチ・コンデンサが形成される。

基板 30 上にトレンチ・コンデンサを形成する 1 例が、図 31 に示される。

コンデンサの凹みが基板 30 内に形成され、これがプラグ 31 を介して下側の回路に接続される。

回路は誘電体絶縁層(分離誘電体)83 により覆われる。

基板は、シリコン含有半導体基板、絶縁体上シリコン基板、Ge 基板、SiGe 基板、GaAs 基板、または他の類似の基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、及びこれらの混合、組み合わせ及び多層などである。

誘電体絶縁層(分離誘電体)83 は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラス、或いは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの金属酸化物がドーピングされた、または非ドーピングの混合物、またはこれらの多層などの、任意の絶縁材料から選択される。

プラグ及びコンデンサの凹み上には、任意の導電バリア層 32、底部電極層 33、誘電体層 34、頂部電極層 35、及び任意の誘電体緩衝層 36 が順々に付着される。

プラグ材料は、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu などの従来の材料から構成され、本方法を用いて付着され得る。

任意の導電バリア層 32 は、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TiWN、TaAlN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO<sub>2</sub>、SiC、TiPt、TiNPt、TiAlN-Pt、Ru、RuO<sub>2</sub>、RuPt、RuO<sub>2</sub>、WSi、Ti、TiSi、これらのドーピングまたは非ドーピング・ポリシリコン、或いは Al、Pd、Ir、IrO<sub>x</sub>、Os、OsO<sub>x</sub>、MoSi、TiSi、ReO<sub>2</sub>、これらの混合物または多層などの従来の導電材料から成り、本方法を用いて付着され得る。

底部電極 33 は、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>x</sub>、RuO<sub>x</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、これらのドーピングまたは非ドーピング合金、混合物、または多層などの導電材料から構成される。

誘電体 34 は任意の絶縁材料から成り、それら

or ALD reaction furnace, with the vapor of precursor raw material mixture film.

[0109]

#### Formation of example 16: trench \* condenser

With this example, constituent of at least one which deposits by this method is installed, integrated circuit trench \* condenser is formed.

1 example which forms trench \* condenser on substrate 30, is shown in Figure 31.

recess of condenser is formed inside substrate 30, this through the plug 31, is connected to circuit of underside.

As for circuit it is covered dielectric insulating layer (Separation dielectric) by 83.

substrate, silicon substrate, Ge group board and SiGe group board on silicon-containing semiconductor substrate, insulator, GaAs substrate, or other similar substrate, dielectric, metal, organic group board, is glass, metal oxide, plastic \* polymer substrate, and these mixtures, combination and multilayer etc.

dielectric insulating layer (Separation dielectric) as for 83,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , silicic acid phosphorus \* glass, or  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or other metal oxide was done dope, or blend, of undoped or it is selected from insulating material of these multilayer or other, option.

conduction barrier layer 32, bottom part electrode layer 33, dielectric layer 34, head electrode layer 35, of option and dielectric buffer layer 36 of option deposit in turn on recess of plug and condenser.

plug charge is formed from polysilicon, W, Mo, Ti, Cr, Cu or other conventional material, can deposit making use of this method.

conduction barrier layer 32 of option consists of these blend or multilayer or other conventional electrically conductive material of these dope or undoped \* polysilicon, or Al, Pd, Ir, IrO<sub>x</sub>, Os, OsO<sub>x</sub>, MoSi, TiSi, ReO<sub>2</sub>, of Ta<sub>2</sub>N, TaSiN, TiAlN, TiSiN, TaWN, TiWN, TaAlN, NbN, ZrN, TaTiN, IrO<sub>2</sub>, SiC, TiPt, TiN Pt, TiAlN-Pt, Ru, RuO<sub>2</sub>, RuPt, RuO<sub>2</sub>, WSi, Ti, TiSi, , can deposit making use of this method.

bottom part electrode 33 is formed from these dope or undoped alloy, blend, or multilayer or other electrically conductive material of the Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ru, Ir, Rh, IrO<sub>x</sub>, RuO<sub>x</sub>, Ta<sub>2</sub>N, TaSiN, Ta, SrRuO<sub>3</sub>, LaSrCoO<sub>3</sub>, .

dielectric 34 consists of insulating material of option,  $\text{SiO}_2$ ,

には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  や、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層などが含まれる。

或いは、誘電体 33 が、化学式  $\text{ABO}_3$  を有するペロブスカイト型の酸化物などの複合要素金属酸化物から構成されてもよい。

ここで B は、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cu を含むグループから選択される金属を含む、少なくとも 1 つの酸性酸化物であり、A は約 1 乃至約 3 の正の形式電荷を有する少なくとも 1 つの追加のカチオンである。

こうした複合要素金属酸化物には、バリウム・チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸塩、ハフネート、チタン酸鉛、アルミン酸イットリウム、アルミン酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛や、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウムなどのケイ酸塩、更に希土類がドーブされたケイ酸塩などが含まれる。

頂部電極 35 は、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{RuO}_x$ 、TaN、TaSiN、Ta、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{LaSrCoO}_3$ 、これらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、または多層などの導電材料から構成される。

頂部電極及び底部電極は類似であっても、そうでなくてもよい。

任意の誘電体緩衝層 36 は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、TiON、AlN、SiN 及び TiN や、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層、或いは複合要素金属酸化物などの任意の絶縁材料から構成される。

順次付着される層が平坦化され、コンデンサの凹み内にトレンチ・コンデンサが形成される。

次に、絶縁不動態層 37 及び層間誘電体層 38 が付着され、コンデンサ凹み内のトレンチ・コンデンサ上にバリア構造が形成される。

絶縁不動態層 37 は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、TiON、AlN、SiN 及び TiN や、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの金属酸化物、これらの合金、混合物または多層、或いは複合要素金属酸化物などの任意の絶縁材料から構成される。

層間誘電体 38 は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラスや、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの金属酸化物のドーブまたは非ドーブ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から選択される。

$\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  and these alloy, blend or multilayer etc of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  or other metal oxide, are included in those.

Or, dielectric 33 may be constituted, from oxide or other compound element metal oxide of the perovskite type which possesses Chemical Formula  $\text{ABO}_3$ .

B includes metal which is selected from group which includes Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu here, with acidic oxide of at least one, A is the additional cation of at least one which possesses positive form electric charge of approximately 1 to approximately 3.

barium \* strontium titanate, zirconic acid salt, Hough ー jp7, lead titanate, aluminic acid yttrium, aluminic acid lanthanum, zirconium titanate lead and silicic acid hafnium, zirconium silicate or other silicate, furthermore rare earth silicate, etc which dope is done is included in such compound element metal oxide.

head electrode 35 is formed from these dope or undoped alloy, blend, or multilayer or other electrically conductive material of the polysilicon, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ru, Ir, Rh,  $\text{IrO}_x$ ,  $\text{RuO}_x$ , TaN, TaSiN, Ta,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{LaSrCoO}_3$ .

It is not necessary head electrode or bottom part electrode even in, so to be.

dielectric buffer layer 36 of option, is formed from these alloy, blend of  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、TiON、AlN、SiN and TiN and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  or other metal oxide, or insulating material of multilayer, or compound element metal oxide or other option.

sequential layer which deposits is done planarization, trench \* condenser is formed inside recess of condenser.

Next, insulating passivity layer 37 and interlayer dielectric layer 38 deposits, baria structure is formed on trench \* condenser inside condenser recess.

insulating passivity layer 37, is formed from these alloy, blend of  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、TiON、AlN、SiN and TiN and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  or other metal oxide, or insulating material of multilayer, or compound element metal oxide or other option.

interlayer dielectric 38, dope or undoped blend, of  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、silicic acid phosphorus \* glass and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or other metal oxide or is selected from insulating material of these multilayer or other option.



JP2002060944A

パイアがバリア構造内に形成される。

拡散障壁層 81 及び金属化層 82 が、バリア構造及びパイア上に付着される。

拡散障壁層 81 は、WN、TiN または TaN などである。

金属化層 82 は、Al、W、Mo、Ti、Cr または Cu、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、または多層などの任意の導電材料から選択される。

この実施例では、導電バリア材料、底部電極、誘電体、頂部電極、絶縁不動態層、層間誘電体、拡散障壁層、分離誘電体、及び金属化層を含む、トレンチ・コンデンサ構成要素の少なくとも 1 つが、本方法により付着される。

#### [0110]

##### 例 17: 配線構造の形成

この例では、本方法により付着される少なくとも 1 構成要素を組み込む、集積回路配線構造が形成される。

図 3 に示されるように、誘電体層 43 内にトレンチ 41 及びパイアを 42 をエッチングすることにより、典型的な配線構造が形成される。

誘電体層 43 は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラスや、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの金属酸化物のドーパまたは非ドーパ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から選択される。

金属化層はダマシーンまたは 2 重ダマシーン・プロセスにより、またはリソグラフィ及びエッチングにより、パターン化される。

誘電体層 43 の下側には、金属薄膜配線 44 及び誘電体層 45 が存在し、前者は Al、W、Mo、Ti、Cr または Cu 合金、混合物またはこれらの多層などの任意の導電材料から選択され、後者は  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラスや、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの金属酸化物のドーパまたは非ドーパ混合物、或いはこれらの多層などの任意の絶縁材料から選択される。

図 4 では、トレンチ及びパイアが、バリア材料及び配線金属により充填される。

ここでバリア材料は、WN、TiN または TaN などであり、配線金属は、Al、W、Mo、Ti または Cu、これらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、または多層などの任意の導電材料から選択される。

via is formed inside baria structure.

scattering barrier layer 81 and metalation layer 82, deposit on baria structure and via.

scattering barrier layer 81 is WN, TiN or TaN etc.

metalation layer 82 is selected from electrically conductive material of these dope or undoped alloy, blend, or multilayer or other option of Al, W, Mo, Ti, Cr or Cu, .

With this Working Example, conduction barrier material charge, bottom part electrode, dielectric, head electrode, insulating passivity layer, interlayer dielectric, scattering barrier layer, separation dielectric, and metalation layer are included, at least one of trench \* condenser constituent, deposits by this method .

#### [0110]

##### Formation of Example 1 7: metallization structure

With this example, 1 it deposits by this method constituent installed atleast, integrated circuit metallization structure is formed.

As shown in Figure 3, typical metallization structure is formed trench 41 and via inside dielectric layer 43 by etching doing 42.

dielectric layer 43, dope or undoped blend, of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , silicic acid phosphorus \* glass and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or other metal oxide or isselected from insulating material of these multilayer or other option.

metalation layer patterning is done with ball scene or double ball scene\*process , or by lithography and etching .

metal thin film metallization 44 and dielectric layer 45 exist in underside of dielectric layer 43, former the Al, W, Mo, Ti, Cr or Cu alloy, blend or is selected from electrically conductive material of these multilayer or other option, the the latter dope or undoped blend, of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , silicic acid phosphorus \* glass and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or other metal oxide or is selectedfrom insulating material of these multilayer or other option.

With Figure 4, trench and via, are filled by barrier material chargeand metallization metal .

Here as for barrier material charge, as for metallization metal with such as WN, TiN or TaN, itis selected from electrically conductive material of these dope or undoped alloy, blend, or multilayer or other option of Al, W, Mo, Ti or Cu, .



この実施例では、誘電体層、金属薄膜配線、バリア材料、及び配線金属を含む配線構造構成要素の少なくとも1つが、本方法により付着される。

[0111]

本発明は特に、好適な実施例に関連して述べられてきたが、当業者であれば、本発明の趣旨及び範囲から逸れることなく、その形態及び詳細において、前述の変更及び他の変更が可能であることが理解できよう。

従って、本発明は前述の正確な形態及び詳細に限定されるものではない。

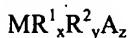
[0112]

まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

[0113]

(1)不活性液内に溶解、乳化または浮遊される、少なくとも1つの前駆化合物を含む、前駆原料混合物であって、前記少なくとも1つの前駆化合物が、化学式

[数式 3]



を有し、ここでMがLi、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ti、Zr、Hf、Sc、Y、La、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、P、Sb及びBiを含むグループから選択される元素であり、 $R^1$ 及び $R^2$ が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される、同一のまたは異なる配位子であり、Aがホスフィン、亜リン酸塩、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩、アルキン及び水を含むグループから選択される、任意の配位的に結合または会合される配位子であり、 $x \geq 1$ 、 $x+y$ =元素Mの原子価であり、 $z \geq 0$ である前駆原料混合物。

(2)前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族

With this Working Example, dielectric layer, metal thin film metallization, barrier material charge, and at least one of metallization structure constituent which includes metallization metal, deposit by this method.

[0111]

Especially, it was expressed pertaining to preferred Working Example, if, but it is a person skilled in the art, aforementioned modification and other modification are possible from gist and range of this invention Hayaru れる without thing, in morphological form and details, you probably can understand this invention densely.

Therefore, this invention is not aforementioned correct shape condition or something which is limited in detail.

[0112]

item below is disclosed as summary, in regard to constitution of this invention.

[0113]

It melts inside (1) inactivity liquid, it includes precursor compound of at least one which it is emulsified or floats, or, with precursor raw material mixture, precursor compound of the aforementioned at least one, Chemical Formula

[Mathematical Formula 3]



It possesses, with element which is selected from group to which M includes Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb and Bi here,  $R^1$  and the  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), are selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, the same or with ligand which differs, A phosphine, phosphorous acid salt, With ligand which is selected from group which includes the amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite, alkyne and water, coordination it is connected or is assembled of the option, with atomic valency of  $x \geq 1$ ,  $x+y$ =element M, precursor raw material mixture. which is a  $z \geq 0$

(2) aforementioned inactivity liquid, aliphatic hydrocarbon,

炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、またはこれらの混合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(3) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb または Bi であり、 $R^1$  が水素化物であり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(4) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  が  $C_1$ - $C_8$  アルキル、または  $C_4$ - $C_{12}$  シクロアルキルであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(5) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  が  $C_2$ - $C_8$  アルケニル、 $C_4$ - $C_{12}$  シ

aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, nitro alkyl, alkyl nitrate salt, or is these blend, precursor raw material mixture. which is stated in aforementioned (1)

(3) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, P, Sb or Bi,  $R^1$  being hydrogenation product,  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (1)

(4) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  with  $C_1$ - $C_8$  alkyl, or  $C_4$ - $C_{12}$  cycloalkyl,  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is stated in the aforementioned (1)

(5) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  with  $C_2$ - $C_8$  alkenyl,  $C_4$ - $C_{12}$  cycloalkenyl, or  $C_5$ - $C_{18}$  aryl,  $R^2$

クロアルケニル、または  $C_5-C_{18}$  アリールであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(6) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  がカルボニルであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(7) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  がアルコキシまたはシロキシであり、 $R^2$  が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチベン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記

hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is stated in the aforementioned (1)

(6) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  being carbonyl,  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (1)

(7) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  with alkoxy or siloxy,  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is stated in the aforementioned (1)

JP2002060944A

## (1)記載の前駆原料混合物。

(8)M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、R<sup>1</sup> がアミドであり、R<sup>2</sup> が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

## (9)前記前駆化合物が化学式、

## 【数式 4】



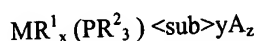
を有し、ここで M が Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag または Au であり、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル及びこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体を含むグループから選択される配位子であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステピン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩及び水を含むグループから選択される、任意の配位結合される配位子であり、x ≥ 1, y ≥ 0, 及び z ≥ 0 であり、x+y=元素 M の原子価である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(10)M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、R<sup>1</sup> が硝酸塩であり、R<sup>2</sup> が水素化

(8) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi, R<sup>1</sup> being amide, R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (1)

## (9) aforementioned precursor compound Chemical Formula,

## [Mathematical Formula 4]



It possesses, here M with Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag or Au, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), with ligand which is selected from group which includes halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl and these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, are selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite and water, coordinate bond of option with ligand which is done, With x ≥ 1, y ≥ 0, and z ≥ 0, it is a atomic valency of x+y=element M, precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (1)

(10) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi, R<sup>1</sup> being nitrate salt, R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne,

物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(11) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  がハロゲン化合物であり、 $R^2$  が水素化合物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(12) M が Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb または Bi であり、 $R^1$  がシリルであり、 $R^2$  が水素化合物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化合物、ニトロシル、ニトリル(nitryl)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化合物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式

carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (1)

(11) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  being halide,  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (1)

(12) M with Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb or Bi,  $R^1$  being silyl,  $R^2$  hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitryl), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, is aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or water, precursor raw material mixture, which is

化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(13) M が Pt であり、前記化合物が(シクロペンタジエニル)<sub>3</sub>Pt(アルキル)<sub>3</sub> でないという条件の下で、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が水素化物、アルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アルキン、カルボニル、アミド、イミド、ヒドラジド、リン化物、ニトロシル、ニトリル(nitril)、硝酸塩、ニトリル(nitrile)、ハロゲン化物、アジド、アルコキシ、シロキシ、シリル、またはこれらのハロゲン化、スルホン化、またはケイ化誘導体であり、A がホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、アルキン、ヒドラジン、ピリジン、窒素複素環式化合物、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、アルキリデン、亜硝酸塩または水である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(14) 前記不活性液が前記少なくとも 1 つの前駆化合物よりも高い温度で気化する、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(15) 前記不活性液が C<sub>5-12</sub> アルカンである、前記(2)記載の前駆原料混合物。

(16) 前記不活性液が容量で該不活性液の 30% 以下の添加剤を含む、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(17) 前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、ステビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(16)記載の前駆原料混合物。

(18) 前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリール、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテ

stated in aforementioned (1)

(13) M being Pt, under condition that, R<sup>1</sup> and the R<sup>2</sup> hydrogenation product, alkyl, alkenyl, cycloalkenyl, aryl, alkyne, carbonyl, amide, imide, hydrazide, phosphorus compound, nitrosyl, nitrile (nitril), nitrate salt, nitrile (nitrile), halide, azido, alkoxy, siloxy, silyl, or with these halogenation, sulfonation, or the K. conversion derivative, A phosphine, phosphorous acid salt, are aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, alkyne, hydrazine, pyridine, nitrogen heterocyclic compound, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, alkylidene, nitrite or the water, aforementioned compound is not (cyclopentadienyl) Pt (alkyl)<sub>3</sub>, the precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (1)

precursor raw material mixture, which (14) aforementioned inactivity liquid evaporates with high temperature in comparison with precursor compound of aforementioned at least one, states in aforementioned (1)

(15) aforementioned inactivity liquid is C<sub>5-12</sub> alkane, precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (2)

(16) aforementioned inactivity liquid being volume, precursor raw material mixture, which includes additive of 30% or less of said inactivity liquid, states in aforementioned (1)

(17) aforementioned additive is additional precursor ligand, or additional precursor adduct, or phosphine, phosphorous acid salt, is other coordination compound which is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne, precursor raw material mixture, which is stated in aforementioned (16)

precursor raw material mixture, where (18) aforementioned additive methanol, ethanol, isopropanol, neopentanol, trimethyl amine and the dimethyl ethylamine, diethyl methylamine, triethylamine, dimethyl amine, is selected from diethylamine, screw trimethylsilyl amine, ammonia, ethylenediamine, propylene diamine, trimethyl ethyl ethylenediamine, triphenyl phosphine, triethyl phosphine, trimethyl phosphine, allyl, cyclopentadien, benzene, ethyl benzene, toluene, cyclohexadiene, cyclooctadiene, cycloheptatriene, cyclooctatetraene, mesitylene, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide,

ラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン及び  $\text{PF}_3$  を含むグループから選択される、前記(16)記載の前駆原料混合物。

(19)前記不活性液が、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、酸、フェノール、エステル、アミン、アルキルニトリル、ハロゲン化炭化水素、ケイ化炭化水素、チオエーテル、アミン、シアン酸塩、イソシアン酸塩、チオシアン酸塩、シリコーン油、ニトロアルキル、アルキル硝酸塩、及びこれらの混合物から選択される2つ以上の構成要素と、容量で前記不活性液の30%以下の添加剤とから成り、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(1)記載の前駆原料混合物。

(20)前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン、及び  $\text{PF}_3$  を含むグループから選択される、前記(19)記載の前駆原料混合物。

(21)前記不活性液が  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  アルカンから成り、容量で該不活性液の30%以下の添加剤を含み、前記添加剤が追加の前駆配位子、または追加の前駆アダクトであるか、或いはホスフィン、亜リン酸塩、アリール、アミン、アルシン、スチビン、エーテル、硫化物、ニトリル、イソニトリル、アルケン、ピリジン、複素環式化合物、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、大環状分子、シッフ塩基、シクロアルケン、アルコール、ホスフィン酸化物、及びアルキンを含むグループから選択される他の配位化合物である、前記(1)

butyl acetate, acetic acid, ethyl hexanoic acid, methane, ethane, pyridine, and group which includes  $\text{PF}_3$  states in aforementioned (16)

(19) aforementioned inactivity liquid, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, alcohol, ether, aldehyde, ketone, acid, phenol, ester, amine, alkyl nitrile, halogenated hydrocarbon, K. conversion hydrocarbon, thioether, amine, cyanate salt, isocyanate salt, thiocyanate, silicone oil, consistsof additive of 30% or less of aforementioned inactivity liquid with constituent and volume of 2 or more which are selected from nitro alkyl, alkyl nitrate salt, and these blend, aforementioned additive is additional precursor ligand, or theadditional precursor adduct or, or phosphine, phosphorous acid salt, It is an other coordination compound which is selected from group which includes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne, precursor raw material mixture. which is stated in theaforementioned (1)

precursor raw material mixture. where (20) aforementioned additive methanol, ethanol, isopropanol, neopentanol, trimethyl amine and the dimethyl ethylamine, diethyl methylamine, triethylamine, dimethyl amine, is selected from diethylamine, screw trimethylsilyl amine, ammonia, ethylenediamine, propylene diamine, trimethyl ethyl ethylenediamine, triphenyl phosphine, triethyl phosphine, trimethyl phosphine, allyl, cyclopentadien, benzene, ethyl benzene, toluene, cyclohexadiene, cyclooctadiene, cycloheptatriene, cyclooctatetraene, mesitylene, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, butyl acetate, acetic acid, ethyl hexanoic acid, methane, ethane, pyridine, , and group which includes  $\text{PF}_3$  states in aforementioned (19)

(21) aforementioned inactivity liquid consists of  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ alkane, it includes the additive of 30% or less of said inactivity liquid with volume, aforementioned additive is additional precursor ligand, or additional precursor adduct, or phosphine, phosphorous acid salt, is other coordination compound which is selected from group whichincludes aryl, amine, arsine, stibine, ether, sulfide, nitrile, iso nitrile, alkene, pyridine, heterocyclic compound, tetrahydrofuran, dimethylformamide, macrocyclic molecule, Schiff base, cycloalkene, alcohol, phosphine oxide, and alkyne, precursor raw material mixture. which



記載の前駆原料混合物。

(22)前記添加剤がメタノール、エタノール、イソプロパノール、ネオペンタノール、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ビストリメチルシリルアミン、アンモニア、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチルエチルエチレンジアミン、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリメチルホスフィン、アリル、シクロペンタジエン、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラエン、メシチレン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸ブチル、酢酸、エチルヘキサン酸、メタン、エタン、ピリジン、及び  $PF_3$  を含むグループから選択される、前記(21)記載の前駆原料混合物。

(23)前記少なくとも 1 つの前駆化合物が、ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、As または Sb 水素化物、

$Me_2AlH(NEtMe_2)$ ;

第 3 ブチルアルシン;

$(Me_3N)AlH_3$ ;

$(EtMe_2N)AlH_3$ ;

$(Et_3N)AlH_3$ ;

$CpWH_2$ ;

$Cp_2MoH_2$ ;

トリメチル-、トリエチル-、トリイソブチル-、トリ n プロピル-、トリイソプロピル-、トリ n ブチル-、トリネオペンチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、As または Sb;

テトラメチル-、テトラエチル-、テトラフェニル-、またはテトラ n ブチル-Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn または Pb;

ジメチル-、ジエチル-、またはジイソブチル-B、Al、Ga、In、As または Sb 水素化物、塩化物、フッ化物、臭化物、ヨウ化物、Cp、アミド、ジメチルアミドまたはアジド;

トリエチル-、トリイソブチル-、トリ n プロピル-、トリイソプロピル-、トリ n ブチル-、またはエチルジメチル-B、Al、Ga、In、As または Sb トリメチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルエチルアミン、またはトリエチルアミン;

ジメチル-またはジエチル-Zn、Cd または Hg;

(ネオペンチル)<sub>4</sub>Cr;

is stated in theaforementioned (1)

precursor raw material mixture. where (22) aforementioned additive methanol, ethanol, isopropanol, neopentanol, trimethyl amine and the dimethyl ethylamine, diethyl methylamine, triethylamine, dimethyl amine, is selected from diethylamine, screw trimethylsilyl amine, ammonia, ethylenediamine, propylene diamine, trimethyl ethyl ethylenediamine, triphenyl phosphine, triethyl phosphine, trimethyl phosphine, allyl, cyclopentadien, benzene, ethyl benzene, toluene, cyclohexadiene, cyclooctadiene, cycloheptatriene, cyclooctatetraene, mesitylene, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, butyl acetate, acetic acid, ethyl hexanoic acid, methane, ethane, pyridine, , and group which includes  $PF_3$  states in aforementioned (21)

precursor compound of (23) aforementioned at least one, dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-B, Al, Ga, In, As or Sb hydrogenation product;

$Me_2AlH(NEtMe_2)$ ;

t-butyl arsine;

$(Me_3N)AlH_3$ ;

$(EtMe_2N)AlH_3$ ;

$(Et_3N)AlH_3$ ;

$CpWH_2$ ;

$Cp_2MoH_2$ ;

trimethyl-, triethyl-, triisobutyl-, tri npropyl-, tri isopropyl-, tri nbutyl-, tri neopentyl-, or ethyl dimethyl-B, Al, Ga, In, As or Sb;

tetramethyl-, tetraethyl-, tetra phenyl -, or tetra nbutyl-Si, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn or Pb;

dimethyl-, diethyl-, or diisobutyl-B, Al, Ga, In, As or Sb hydrogenation product, chloride, fluoride, bromide, iodide, Cp, amide, dimethylamido or azido;

triethyl-, triisobutyl-, tri npropyl-, tri isopropyl-, tri nbutyl-, or ethyl dimethyl-B, Al, Ga, In, As or Sb trimethyl amine, diethyl methylamine, dimethyl ethylamine, or triethylamine;

dimethyl- or diethyl-Zn, Cd or Hg;

(neopentyl) <sub>4</sub>Cr;



Et <sub>3</sub> Pb(ネオペントキシ);	Et <sub>3</sub> Pb (neopentoxo );
Cp <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Zr;	Cp <sub>2</sub> Me <sub>2</sub> Zr;
(MeNC) <sub>2</sub> PtMe <sub>2</sub> ;	(MeNC ) <sub>2Pt Me <sub>2</sub> ;
CpIr(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ;	CpI r (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2;
ビス Cp-Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、Mg または Cr;	screw Cp- Co、Mo、Fe、Mn、Ni、Ru、V、Os、Mg or Cr;
ビスエチルベンゼン;	screw ethyl benzene;
ビスベンゼン-Co、Mo または Cr;	screw benzene-Co、Mo or Cr;
トリフェニル-Bi、Sb または As;	triphenyl-Bi、Sb or As;
トリビニルボロン;	tri vinyl bóron;
トリス Cp-Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、 Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb または Lu;	tris Cp- Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、 Er、Tm、Yb or Lu;
テトラ Cp-Th、Pa、U、Np、Pu または Am トリスア リルイリジウム;	tetra Cp- Th、Pa、U、Np、Pu or Amtris allyl iridium;
CpCr(CO) <sub>2</sub> ;	CpCr (CO ) <sub>2;
Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ;	Cp <sub>2</sub> ZrMe <sub>2</sub> ;
CpCuPEt <sub>3</sub> ;	CpCu PEt <sub>3</sub> ;
CPIn;	CP In;
CpIr(シクロオクタジエン);	CpI r (cyclooctadiene );
CpPd(アリル);	CpPd (allyl );
CpGaMe <sub>2</sub> ;	CpGa Me <sub>2</sub> ;
CpGaEt <sub>2</sub> ;	CpGa Et <sub>2</sub> ;
(シクロヘキサジエン)FeCO <sub>3</sub> ;	(cyclohexadiene ) Fe CO <sub>3</sub> ;
(シクロオクタテトラエン)FeCO <sub>3</sub> ;	(cyclooctatetraene ) Fe CO <sub>3</sub> ;
エチルフェロセン;	ethyl ferrocene;
CpMn(CO) <sub>3</sub> ;	CpMn (CO ) <sub>3;
(シクロヘプタトリエン)Mo(CO) <sub>3</sub> ;	(cycloheptatriene ) Mo (CO ) <sub>3;
TlCp;	TlCp;
Cp <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> ;	Cp <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> ;
(メシチレン)W(CO) <sub>3</sub> ;	(mesitylene ) W (CO ) <sub>3;
CpRe(CO) <sub>3</sub> ;	CpRe (CO ) <sub>3;
CpRh(CO) <sub>2</sub> ;	CpRh (CO ) <sub>2;
Ir(アリル) <sub>3</sub> ;	Ir (allyl ) <sub>3;
Pt(アリル) <sub>2</sub> ;	Pt (allyl ) <sub>2;
CpIr(シクロオクタネジオン);	CpI r (cyclo octa screw on);
[Ir(OMe)(シクロオクタネジオン)] <sub>2</sub> ;	[Ir (OMe ) (cyclo octa screw on)] <sub>2;

Ru(シクロオクタネジオン)(アリル)<sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Fe(CO)<sub>5</sub>;

Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>;

Ru(CO)<sub>3</sub>(1, 3-シクロヘキサジエン);

Os<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Cr(CO)<sub>6</sub>;

CpCo(CO)<sub>2</sub>;

Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>;

CpMn(CO)<sub>3</sub>;

(シクロヘプタトリエン)Mo(CO)<sub>3</sub>;

Mo(CO)<sub>6</sub>;

Ni(CO)<sub>4</sub>;

Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>;

CpRe(CO)<sub>3</sub>;

CpRh(CO)<sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>;

W(CO)<sub>6</sub>;

CpV(CO)<sub>4</sub>;

CF<sub>3</sub>Co(CO)<sub>4</sub>;

Pt(CO)<sub>2</sub>(シクロオクタネジオン);

Ir(CO)<sub>2</sub>(シクロオクタネジオン);

(CO)<sub>4</sub>Fe[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];

(CO)<sub>4</sub>Fe[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];

CoNO(CO)<sub>3</sub>;

ブトキシ、OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、または OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Cu、Ag、Au、Hg または Tl;

テトラメトキシ、テトラエトキシ、テトライソプロポキシ、テトラブトキシ、テトラ第 3 ブトキシ、テトライソブトキシ、テトラ OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、テトラ OCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、テトラ OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、テトラ OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、テトラ OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、テトラ OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> またはテトラ OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr または Hf;

VO(イソプロポキシ)<sub>3</sub>、トリイソプロポキシ、トリ第 2 ブトキシ、トリ n ブトキシ、トリイソブトキシ、トリメトキシ、トリエトキシ、トリ OCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、トリ

Ru (cyclo octa screw on) (allyl ) <sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Fe (CO ) <sub>5</sub>;

Co<sub>2</sub> (CO ) <sub>8</sub>;

Ru (CO ) <sub>3</sub> (1 and 3 -cyclohexadiene );

Os<sub>3</sub>CO<sub>12</sub>;

Cr (CO ) <sub>6</sub>;

CpCo (CO ) <sub>2</sub>;

Mn<sub>2</sub> (CO ) <sub>10</sub>;

CpMn (CO ) <sub>3</sub>;

(cycloheptatriene ) Mo (CO ) <sub>3</sub>;

Mo (CO ) <sub>6</sub>;

Ni (CO ) <sub>4</sub>;

Re<sub>2</sub> (CO ) <sub>10</sub>;

CpRe (CO ) <sub>3</sub>;

CpRh (CO ) <sub>2</sub>;

Ru<sub>3</sub> (CO ) <sub>12</sub>;

W (CO ) <sub>6</sub>;

CpV (CO ) <sub>4</sub>;

CF<sub>3</sub>Co (CO ) <sub>4</sub>;

Pt (CO ) <sub>2</sub> (cyclo octa screw on);

Ir (CO ) <sub>2</sub> (cyclo octa screw on);

(CO ) <sub>4</sub>Fe [P (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub> ];

(CO ) <sub>4</sub>Fe [N (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub> ];

Co NO (CO ) <sub>3</sub>;

butoxy、OCH (CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub>、OCMe<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub>)、OCMe (CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub>、OSi (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>、OC (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>、OC (SiMe<sub>3</sub>) <sub>3</sub>、or OC (CF<sub>3</sub>) <sub>3</sub>Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、Cu、Ag、Au、Hg or Tl;

tetra methoxy、tetra ethoxy、tetra isopropoxy、tetra butoxy、tetra third butoxy、tetra isobutoxy、tetra OCH (CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub>、tetra OCMe<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub>)、tetra OCMe (CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub>、tetra OC (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>、tetra OC (SiMe<sub>3</sub>) <sub>3</sub>、tetra OC (CF<sub>3</sub>) <sub>3</sub> or tetra OSi (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>Si、Ge、Sn、Pb、Ti、Zr or Hf;

VO (isopropoxy) <sub>3</sub>、tri isopropoxy、tri second butoxy、tri nbutoxy、tri isobutoxy、trimethoxy、triethoxy、tri OCH (CF<sub>3</sub>) <sub>2</sub>、tri OCMe<sub>2</sub> (CF<sub>3</sub>)、tri

OCMe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)、トリ OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、トリ OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、  
トリ OC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、トリ OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、またはトリ  
OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、B、Al、Ga、In、P、As または Sb;

Et<sub>3</sub>Pb(イソプロポキシド);

(第 3 ブトキシ)CuPMe<sub>3</sub>;

テトラキス(ジメチルアミノ)、テトラキス(ジメチル  
アミノ)Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Sn または Pb;

ジエチルアミノジエチルアルシン;

ジエチルアミノアルシン二塩化物;

ビスジメチルアミノアルシン塩化物;

Me<sub>2</sub>Zn(トリエチルアミン)<sub>2</sub>;

ジエチルアミノジメチルスタナン;

トリス(ジメチルアミノ)ホスフィン;

トリス(ジメチルアミノ)アンチモニ;

トリス(ジメチルアミノ)アルシン;

トリス(ジメチルアミノ)スチビン;

トリスビス(トリメチルシリル)エルビウムアミド;

ビス(ジメチルアミノ)(トリメチルエチルエチレンジ  
アミノ)アルミニウム;

(CO)<sub>4</sub>Fe[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>];

Li、Na または KN(SiMe<sub>3</sub>);

ペンタジメチルアミノタンタル;

ジエチルアミノジメチルスズ;

ヘキサジメチルアミノジタンゲステン;

トリスジメチルアミノ(トリメチルエチレンジアミノ)  
チタン;

CpCu(PEt<sub>3</sub>);

CpCu(トリフェニルホスフィン);

(第 3 ブ ト キ  
シ)CuPMe<sub>3</sub>;Pt(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;Ni(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;Cr(PF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>;(Et<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>;Ir(PF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;Ti(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;Hf(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;RuNO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  
硝酸ガリウム;Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>;Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;VO(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;CrO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;TiCl<sub>4</sub>;ZnCl<sub>2</sub>;ZrCl<sub>4</sub>;HfCl<sub>4</sub>;AlCl<sub>3</sub>;SiCl<sub>4</sub>;GaCl<sub>3</sub>;SnCl<sub>4</sub>;CoCl<sub>3</sub>;ジメチ  
ル-、ジエチル-、またはジイソブチル-Al、B、Ge、Si または As ハロゲン化物;N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li、Na または  
K;B(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>3</sub>-B、Al、Ga または In;(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Ti、Zr または Hf;または{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>N}<sub>2</sub>-Zn、Cd または Hg  
であり、Cp がシクロペンタジエニルである、前記(1)記載の前駆原料混合物。

OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、tri OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、tri OC  
(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、tri OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、or tri OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
<sub>3</sub>、B、Al、Ga、In、P、As or Sb;

Et<sub>3</sub>Pb (isopropoxide );

(third butoxy ) Cu PMe<sub>3</sub>;

tetrakis (dimethylamino ), tetrakis (dimethylamino ) Ti、Zr、  
Hf、Si、Ge、Sn or Pb;

diethyl amino diethyl arsine;

diethyl amino arsine dihalide;

screw dimethylamino arsine chloride;

Me<sub>2</sub>Zn (triethylamine ) <sub>2</sub>;

diethyl amino dimethyl stannane;

tris (dimethylamino ) phosphine;

tris (dimethylamino ) anti モニ;

tris (dimethylamino ) arsine;

tris (dimethylamino ) stibine;

tris screw (trimethylsilyl ) erbium amide;

screw (dimethylamino ) (trimethyl ethyl ethylene diamino )  
aluminum;

(CO ) <sub>4</sub>Fe [N (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub> ];

Li、Na or K N (SiMe<sub>3</sub>) ;

penta dimethylamino tantalum;

diethyl amino dimethyl tin;

hexa dimethylamino di tungsten;

tris dimethylamino (trimethyl ethylene diamino ) titanium;

CpCu (PEt<sub>3</sub>) ;

CpCu (triphenyl phosphine ) ;

(third t  
Pt (PF<sub>3</sub>)  
(PF<sub>3</sub>)  
<sub>3</sub>  
<sub>3</sub>  
<sub>3</sub>  
<sub>3</sub>  
<sub>3</sub>  
<sub>3</sub>  
<sub>3</sub>  
<sub>3</sub>  
(NO<sub>3</sub>)  
nitrate;

<sub>  
 <sub>  
 <sub>  
 <sub>  
 Cl<sub>2</sub>; Zr  
 Cl<sub>3</sub>; Si  
 Cl<sub>4</sub>; C  
 diethy  
 diisot  
 or As  
 <sub>  
 (CH<sub>2</sub>)  
 {(Me  
 <sub>  
 In;  
 (Me<sub>3</sub>)  
 Zr or  
 <sub>  
 Cd or  
 cyclo  
 precu  
 mixtu  
 stated  
 (1)

(24) 化学蒸着または原子層付着のための方法であって、

前記(1)記載の前駆原料混合物内の前駆化合物を気化するステップと、気化された前駆物質を、他の共同反応剤の任意の追加と共に、化学蒸着または原子層付着反応炉内に導入するステップと、気化された前記前駆物質の成分を基板上に付着して、膜を形成するステップとを含む、方法。

(25) 前記膜が電子素子の構成要素である、前記(24)記載の方法。

(26) 前記共同反応剤が、気化された前記前駆物質とは別々に導入される、前記(24)記載の方法。

(27) 前記前駆原料混合物内の前記前駆物質を気化するステップと、気化された前駆物質を、他の共同反応剤及び不活性パージ・ガスの別々の追加と共に、原子層付着反応炉内に導入するステップと、気化された前記前駆物質、パージ・ガス、共同反応剤、及びパージ・ガスの交互パルスの順次導入により、膜を基板上に付着するステップとを含む、前記(24)記載の方法。

With (24) chemical vapor deposition or method for atomic layer deposit,

precursor compound inside precursor raw material mixture which is stated in aforementioned (1) step which evaporates and precursor which evaporates, with addition of option of other joint reactant, chemical vapor deposition or step which is introduced into atomic layer deposit reaction furnace and, component of the aforementioned precursor which evaporates depositing on substrate, it includes step which forms film, method.

(25) aforementioned film is constituent of electronic element, method. which is stated in aforementioned (2 4)

method. where (26) aforementioned joint reactant is introduced, the aforementioned precursor which evaporates separately, states in the aforementioned (2 4)

Aforementioned precursor inside (27) aforementioned precursor raw material mixture step which evaporates and precursor which evaporates, with other joint reactant and separate addition of inactivity purge \* gas, step which is introduced into atomic layer deposit reaction furnace and, in aforementioned precursor, purge \* gas, joint reactant, and sequential introduction of alternate pulse of purge \* gas which evaporate depending, film method. which includes step which deposits on the substrate, states in aforementioned (2 4)

(28)前記共同反応剤が還元剤、酸化剤、窒化剤、またはケイ化剤である、前記(24)記載の方法。

(29)前記還元剤が水素、フォーミング・ガス、シラン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記(28)記載の方法。

(30)前記酸化剤が酸素、オゾン、水、過酸化水素、亜酸化窒素、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記(28)記載の方法。

(31)前記窒化剤がアンモニア、ヒドラジン、アジ化水素、第3ブチルアミン、イソプロピルアミン、及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記(28)記載の方法。

(32)前記ケイ化剤がシラン、ジシラン、クロロシラン、シリルアミン、及びシラザン及びこれらの組み合わせを含むグループから選択される、前記(28)記載の方法。

(33)前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに曝すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤である、前記(24)記載の方法。

(34)前記基板を3つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに曝すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤である、前記(24)記載の方法。

(35)前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに曝すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが酸化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(36)前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに曝すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが窒化剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質

(28) aforementioned joint reactant is reductant, oxidant, nitriding agent, or K. conversion agent, method, which is stated in aforementioned (24)

method, which is selected from group to which (29) aforementioned reductant includes hydrogen, foaming \* gas, silane and these combinations, states in aforementioned (28)

method, where (30) aforementioned oxidant oxygen, ozone, water, is selected from group which includes hydrogen peroxide, nitrous oxide, and these combinations, states in aforementioned (28)

method, where (31) aforementioned nitriding agent ammonia, hydrazine, azidization hydrogen, t-butyl amine, is selected from group which includes isopropyl amine, and these combinations, states in aforementioned (28)

method, where (32) aforementioned K. conversion agent is selected from silane, disilane, chlorosilane, silyl amine, and silazane and group which includes these combinations states in aforementioned (28)

(33) aforementioned substrate including step which is exposed to sequence of alternate pulse of gas where 3 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas is reductant, method, which is stated in aforementioned (24)

(34) aforementioned substrate including step which is exposed to sequence of alternate pulse of gas where 3 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas is nitriding agent, method, which is stated in aforementioned (24)

(35) aforementioned substrate including step which is exposed to sequence of alternate pulse of gas where 4 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas being oxidant, furthermore another gas, precursor where option evaporates and, method, which is selected from group which includes precursor where precursor raw material mixture which is stated in aforementioned (1) evaporates states in aforementioned (24)

(36) aforementioned substrate including step which is exposed to sequence of alternate pulse of gas where 4 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas being nitriding agent, furthermore another gas, precursor where option evaporates and, method, which is selected from

とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(37)前記基板を4つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに曝すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが、任意の気化された前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化された前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(38)前記基板を5つ以上の異なるガスの交互パルスのシーケンスに曝すステップを含み、前記ガスの1つが前記前駆原料混合物の気化された前駆物質を含み、別のガスがパージ・ガスであり、更に別のガスが還元剤であり、更に別のガスが任意の気化されたシリコン含有前駆物質と、前記(1)記載の前駆原料混合物の気化されたシリコン含有前駆物質とを含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(39)前記基板が、半導体基板、誘電体、金属、有機基板、ガラス、金属酸化物、プラスチック・ポリマ基板、シリコン含有半導体基板、セラミック、絶縁体上シリコン基板、Ge基板、SiGe基板、GaAs基板、及びこれらの混合体または多層を含むグループから選択される、前記(24)記載の方法。

(40)前記電子素子がトランジスタ、コンデンサ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造、または相互接続構造である、前記(25)記載の方法。

(41)底部電極と、誘電体層と、頂部電極層と、任意の誘電体緩衝層とを含む、積層またはトレンチ・コンデンサ構造を形成する方法であって、前記コンデンサがプラグ及び任意の導電バリアを介して下側の回路に接続されるものにおいて、前記コンデンサ構造の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法により付着される方法。

(42)前記任意の誘電体緩衝層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、これらの合金、混合物または多層、及び複合要素金属酸化物を含むグループから選択される、前記(41)

group which includes precursor where precursor raw material mixture which is stated in aforementioned (1) evaporates in aforementioned (2 4)

(37) aforementioned substrate including step which is exposed to sequence of alternate pulse of gas where 4 or more differ, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas being reductant, furthermore another gas, precursor where option evaporates and, method. which is selected from group which includes precursor where precursor raw material mixture which is stated in aforementioned (1) evaporates in aforementioned (2 4)

(38) aforementioned substrate including step which is exposed to sequence of alternate pulse of gas where 5 or more differs, including precursor where one of aforementioned gas evaporates aforementioned precursor raw material mixture, another gas being purge \* gas, furthermore another gas being reductant, furthermore silicon-containing precursor where another gas evaporates option and, method. which is selected from group which includes silicon-containing precursor where precursor raw material mixture which is stated in aforementioned (1) evaporates in aforementioned (2 4)

method. where (39) aforementioned substrate, semiconductor substrate, dielectric, metal, organic group board, the silicon substrate, Ge group board and SiGe group board on glass, metal oxide, plastic \* polymer substrate, silicon-containing semiconductor substrate, ceramic, insulator, is selected from the group which includes GaAs substrate, and these mixture or multilayer, states in aforementioned (2 4)

(40) aforementioned electronic element is transistor, condenser, diode, resistor, switch, light emitting diode, laser, metallization structure, or mutual connection structure, method. which is stated in aforementioned (25)

With method which includes dielectric buffer layer of (41) bottom part electrode and dielectric layer and head electrode layer and option, forms laminate or trench \* condenser structure, the aforementioned condenser through conduction baria of plug and option, in those which are connected to circuit of underside, constituent of the at least one of aforementioned condenser structure, method. which deposits by the method which is stated in aforementioned (2 4)

method. where induced electricity buffer layer of (42) aforementioned option, is selected from group which includes these alloy, blend or the multilayer, and compound element metal oxide of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiON}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,

記載の方法。

(43)前記誘電体が強誘電材料である、前記(41)記載の方法。

(44)前記プラグ材料が、ポリシリコン、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(45)前記導電バリアが、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、TiAlN、TiSiN、TaWN、TiWN、TaAlN、NbN、ZrN、TaTiN、IrO<sub>x</sub>、Os、OsO<sub>x</sub>、MoSi、TiSi、ReO<sub>2</sub>、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(46)前記底部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>x</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(47)前記誘電体層が、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、複合要素金属酸化物、化学式ABO<sub>3</sub>を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコニウム酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミニウム酸イットリウム、アルミニウム酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーブ・ケイ酸塩、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(48)前記頂部電極が、ポリシリコン、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ru、Ir、Rh、IrO<sub>x</sub>、Ta<sub>2</sub>N、TaSiN、Ta、SrRuO<sub>3</sub>、LaSrCoO<sub>3</sub>、及びこれらのドーブまたは非ドーブ合金、混合物、または多層を含むグループから選択される、前記(41)記載の方法。

(49)誘電体層内にエッチングされたトレンチ及びバリアと、誘電体と配線材料との間の任意のバリア材料と、配線材料とを含む、配線構造を形成する方法であって、前記配線構造の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法によ

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、states in theaforementioned (41)

(43) aforementioned dielectric is ferroelectric material, method. which is stated in aforementioned (41)

method. where (44) aforementioned plug charge, is selected from the group which includes polysilicon, W, Mo, Ti, Cr, Cu, and these dope or undoped alloy, blend, and the multilayer, states in aforementioned (41)

method. where (45) aforementioned conduction baria, is selected from the group which includes Ta<sub>2</sub>N, TaSiN, TiAlN, TiSiN, TaWN, TiWN, TaAlN, NbN, ZrN, TaTiN, IrO<sub>x</sub>, Os, OsO<sub>x</sub>, MoSi, TiSi, ReO<sub>2</sub>, and these dope or undoped alloy, blend and the multilayer, states in aforementioned (41)

method. where (46) aforementioned bottom part electrode, is selected from the group which includes polysilicon, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ru, Ir, Rh, IrO<sub>x</sub>, Ta<sub>2</sub>N, TaSiN, Ta, SrRuO<sub>3</sub>, LaSrCoO<sub>3</sub>, and these dope or undoped alloy, blend, and the multilayer, states in aforementioned (41)

(47) aforementioned dielectric layer, is selected from group which includes perovskite type oxide which possesses SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compound element metal oxide, Chemical Formula ABO<sub>3</sub>, B, includes metal which is selected from group which includes the Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu here, with acidic oxide of at least one, with additional cation of at least one where A has positive form electric charge of approximately 1 to approximately 3, aforementioned oxide, method. which is selected from group which includes strontium titanate \* barium, zirconic acid strontium \* barium, hafnium acid strontium \* barium, lead titanate, aluminic acid yttrium, aluminic acid lanthanum, zirconium titanate lead, tantalic acid bismuth \* strontium, niobic acid bismuth \* strontium, bismuth titanate, silicic acid lanthanum, silicic acid yttrium, silicic acid hafnium, zirconium silicate, rare earth dope \* silicate, and these dope or undoped alloy, blend, and multilayer, states in theaforementioned (41)

method. where (48) aforementioned head electrode, is selected from the group which includes polysilicon, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Ru, Ir, Rh, IrO<sub>x</sub>, Ta<sub>2</sub>N, TaSiN, Ta, SrRuO<sub>3</sub>, LaSrCoO<sub>3</sub>, and these dope or undoped alloy, blend, or the multilayer, states in aforementioned (41)

With method which includes barrier material charge and metallization material of the option between trench and via and dielectric and metallization material which etching are done inside (49) dielectric layer, forms metallization structure, the constituent of at least one of aforementioned

り付着される方法。

(50)前記誘電体層が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(51)前記任意のバリア材料が、WN、TiN、TaN、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ケイ酸リン・ガラス、金属酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(52)前記配線材料が、ポリシリコン、Al、W、Mo、Ti、Cr、Cu、及び及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(49)記載の方法。

(53)ソース及びドレイン領域と、前記ソース領域とドレイン領域の間のチャンネル領域と、前記チャンネル領域上に位置合わせされるゲート誘電体と、前記ゲート誘電体上に位置合わせされるゲート電極とを含む電子素子を形成する方法であって、前記電子素子の少なくとも1つの構成要素が、前記(24)記載の方法により付着される方法。

(54)前記ゲート誘電体が、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、複合要素金属酸化物、化学式 $\text{ABO}_3$ を有するペロブスカイト型酸化物を含むグループから選択され、ここでBが、Al、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cuを含むグループから選択される金属を含む、少なくとも1つの酸性酸化物であり、Aが約1乃至約3の正の形式電荷を有する少なくとも1つの追加のカチオンであり、前記酸化物が、チタン酸ストロンチウム・バリウム、ジルコニウム酸ストロンチウム・バリウム、ハフニウム酸ストロンチウム・バリウム、チタン酸鉛、アルミニウム酸イットリウム、アルミニウム酸ランタン、チタン酸ジルコニウム鉛、タンタル酸ビスマス・ストロンチウム、ニオブ酸ビスマス・ストロンチウム、チタン酸ビスマス、ケイ酸ランタン、ケイ酸イットリウム、ケイ酸ハフニウム、ケイ酸ジルコニウム、希土類ドーパ・ケイ酸塩、及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(53)記載の方法。

(55)前記ゲート誘電体が2つ以上の層から構成される、前記(53)記載の方法。

(56)前記ゲート電極が、ポリシリコン、Al、Ag、Bi、Cd、Fe、Ga、Hf、In、Mn、Nb、Y、Zr、Ni、

metallization structure, method, which deposits by method which is stated in aforementioned (24)

method, where (50) aforementioned dielectric layer, is selected from the group which includes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , silicic acid phosphorus \* glass, metal oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and these dope or undoped alloy, blend, and the multilayer, states in aforementioned (49)

method, where barrier material charge of (51) aforementioned option, is selected from group which includes WN, TiN, TaN,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , silicic acid phosphorus \* glass, metal oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and these dope or undoped alloy, blend, and multilayer, states in aforementioned (49)

method, where (52) aforementioned metallization material, polysilicon, Al, W, Mo, Ti, Cr, Cu, and and is selected from group which includes these dope or undoped alloy, blend, and multilayer, states in aforementioned (49)

In (53) source and drain domain and aforementioned source domain and the channel domain between drain domain and on aforementioned channel domain positioning on gate dielectric and aforementioned gate dielectric which are done positioning with method which forms electronic element which includes gate electrode which is done, constituent of at least one of aforementioned electronic element, method, which deposits by method which is stated in aforementioned (24)

(54) aforementioned gate dielectric, is selected from group which includes perovskite type oxide which possesses  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , compound element metal oxide, Chemical Formula  $\text{ABO}_3$ , B, includes metal which is selected from group which includes the Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Cu here, with acidic oxide of at least one, with additional cation of at least one where A has positive form electric charge of approximately 1 to approximately 3, aforementioned oxide, method, which is selected from group which includes strontium titanate \* barium, zirconic acid strontium \* barium, hafnium acid strontium \* barium, lead titanate, aluminic acid yttrium, aluminic acid lanthanum, zirconium titanate lead, tantallic acid bismuth \* strontium, niobic acid bismuth \* strontium, bismuth titanate, silicic acid lanthanum, silicic acid yttrium, silicic acid hafnium, zirconium silicate, rare earth dope \* silicate, and these dope or undoped alloy, blend, and multilayer, states in the aforementioned (53)

method, where (55) aforementioned gate dielectric is formed from layer of 2 or more, states in aforementioned (53)

method, where (56) aforementioned gate electrode, is selected from the group which includes polysilicon, Al,



Pt, Be, Ir, Te, Re, Rh, W, Mo, Cr, Fe, Pd, Au, Rh, Ti, Cr, Cu, 及びこれらのドーパまたは非ドーパ合金、混合物、及び多層を含むグループから選択される、前記(53)記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】

単一基板上に PFET 及び NFET 素子の両方を有する集積回路の断面図である。

【図2】

集積回路コンデンサの断面図である。

【図3】

集積回路配線構造の断面図である。

【図4】

集積回路配線構造の断面図である。

【図5】

トランジスタの断面図である。

【図6】

清浄表面を有するシリコン基板 50 が提供される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図7】

シリコン基板 50 が酸化及び窒化されて、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$  層が下層 55 として形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図8】

酸化ジルコニウムの中間層 56 が本方法により形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図9】

上層 57 が  $\text{ZrO}_2$  表面のプラズマ窒化物形成により形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図10】

ポリシリコンがゲート電極 52 として付着される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図11】

ゲートが形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

Ag, Bi, Cd, Fe, Ga, Hf, In, Mn, Nb, Y, Zr, Ni, Pt, Be, Ir, Te, Re, Rh, W, Mo, Cr, Fe, Pd, Au, Rh, Ti, Cr, Cu, and these dope or undoped alloy, blend, and the multilayer, states in aforementioned (53)

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a sectional view of integrated circuit which possesses both of PFET and NFET element on single substrate.

[Figure 2]

It is a sectional view of integrated circuit condenser.

[Figure 3]

It is a sectional view of integrated circuit metallization structure.

[Figure 4]

It is a sectional view of integrated circuit metallization structure.

[Figure 5]

It is a sectional view of transistor.

[Figure 6]

It is a sectional view to which silicon substrate 50 which possesses cleaning surface is offered, shows formation of transistor.

[Figure 7]

silicon substrate 50 being done oxidation and nitriding, it is a sectional view which  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  layer is formed shows formation of transistor as bottom layer 55.

[Figure 8]

It is a sectional view which intermediate layer 56 of zirconium oxide is formed by this method, shows formation of transistor.

[Figure 9]

It is a sectional view which top layer 57 is formed by plasma nitride formation of the  $\text{ZrO}_2$  surface, shows formation of transistor.

[Figure 10]

It is a sectional view which polysilicon deposits as gate electrode 52, shows the formation of transistor.

[Figure 11]

It is a sectional view where gate is formed, shows formation of the transistor.

## 【図12】

拡張打込みが行われ、スペーサ 58 が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図13】

ソース/ドレイン打込みが行われて、完全な素子が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図14】

トランジスタの断面図である。

## 【図15】

浅トレンチ分離(STI)73 及び n ウェル 72 を有するシリコン基板 60 が、p 型導電基板の一部に形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図16】

ゲート誘電体 64 及びマスク層(例えば  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )77 が基板上に形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図17】

マスク層 77 内において、NFET ゲートに相当する部分に開口が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図18】

NFET ゲート電極 62 が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図19】

化学機械研磨(CMP)により表面が平坦化される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図20】

マスク層 77 内において、PFET ゲートに相当する部分に開口が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図21】

PFET ゲート電極 74 が形成される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図22】

化学機械研磨(CMP)により表面が平坦化される、トランジスタの形成を示す断面図である。

## 【図23】

## [Figure 12]

Extended insertion is done, it is a sectional view where spacer 58 is formed, shows formation of transistor.

## [Figure 13]

source/drain insertion being done, it is a sectional view where complete element is formed, shows formation of transistor.

## [Figure 14]

It is a sectional view of transistor.

## [Figure 15]

It is shallow, it is a sectional view where trench isolation (STI) silicon substrate 60 which possesses 73 and nwell-72, is formed to portion of p-type conductive substrate, shows formation of transistor.

## [Figure 16]

It is a sectional view where gate dielectric 64 and masking layer (for example  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 77 is formed on the substrate, shows formation of transistor.

## [Figure 17]

In inside masking layer 77, it is a sectional view where opening is formed to the portion which is suitable to NFET gate, shows formation of the transistor.

## [Figure 18]

It is a sectional view where NFET gate electrode 62 is formed, shows formation of the transistor.

## [Figure 19]

It is a sectional view where surface planarization is done by chemomechanical polishing (CMP), shows formation of transistor.

## [Figure 20]

In inside masking layer 77, it is a sectional view where opening is formed to the portion which is suitable to PFET gate, shows formation of the transistor.

## {Figure 21 }

It is a sectional view where PFET gate electrode 74 is formed, shows formation of the transistor.

## {Figure 22 }

It is a sectional view where surface planarization is done by chemomechanical polishing (CMP), shows formation of transistor.

## {Figure 23 }

NFET 及び PFET のそれぞれに対して、拡張打込みが障壁を通じて行われる、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図24】

スペーサ形成プロセスの後に、NFET 及び PFET のそれぞれに対して、ソース/ドレイン打込みが障壁を通じて実行される、トランジスタの形成を示す断面図である。

【図25】

トレンチを有する基板 30 が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図26】

プラグ材料 31 及び任意のバリア 32 が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図27】

底部電極 33 が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図28】

誘電体 34 が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図29】

頂部電極 35 が形成される、積層コンデンサの形成を示す断面図である。

【図30】

膜または被覆の化学蒸着または原子層付着のための配送システムを示す図である。

【図31】

トレンチ・コンデンサの断面図である。

【符号の説明】

10

基板

13

p 型導電性領域(p ウェル)

14

ゲート電極

15

ゲート誘電体

16

NFET and PFET vis-a-vis respectively, it is a sectional view which extended insertion is done via barrier, shows formation of the transistor.

{Figure 24 }

It is a sectional view which source/drain insertion is executed via barrier, after the spacer forming process, NFET and PFET vis-a-vis respectively, shows the formation of transistor.

{Figure 25 }

It is a sectional view where group board 30 which possesses trench is formed, shows formation of laminated capacitor.

{Figure 26 }

It is a sectional view where plug charge baria 32 of 31 and option is formed, shows formation of laminated capacitor.

{Figure 27 }

It is a sectional view where bottom part electrode 33 is formed, shows formation of the laminated capacitor.

{Figure 28 }

It is a sectional view where dielectric 34 is formed, shows formation of the laminated capacitor.

{Figure 29 }

It is a sectional view where head electrode 35 is formed, shows formation of the laminated capacitor.

{Figure 30 }

It is a figure which shows chemical vapor deposition of film or coating or the delivery system for atomic layer deposit.

{Figure 31 }

It is a sectional view of trench \* condenser.

[Explanation of Symbols in Drawings]

10

substrate

13

p-type electrical conductivity domain (pwell )

14

gate electrode

15

gate dielectric

16

## JP2002060944A

n 型ソース/ドレイン

18

n 型導電性領域(n ウェル)

20

p 型ソース/ドレイン領域

21

浅トレンチ分離

22

スペーサ

30

基板

31

プラグ

32

バリア

33

底部電極

34

誘電体層

35

頂部電極

36

誘電体緩衝層

37

絶縁不動態層

38

層間誘電体層

41

トレンチ

42

バイア

43

誘電体層

44

金属薄膜配線

n-type source/drain

18

n-type electrical conductivity domain (nwell )

20

p-type source/drain domain

21

It is shallow trench isolation

22

spacer

30

substrate

31

plug

32

baria

33

bottom part electrode

34

dielectric layer

35

head electrode

36

dielectric buffer layer

37

insulating passivity layer

38

interlayer dielectric layer

41

trench

42

via

43

dielectric layer

44

metal thin film metallization

45	誘電体層	45	dielectric layer
46	バリア材料	46	barrier material charge
47	配線金属	47	metallization metal
50	シリコン基板	50	silicon substrate
51	p 型導電性領域(p ウェル)	51	p-type electrical conductivity domain (pwell )
52	ゲート電極	52	gate electrode
53	ゲート誘電体	53	gate dielectric
54	n 型ソース/ドレイン	54	n-type source/drain
55	下層	55	bottom layer
56	中間層	56	intermediate layer
57	上層	57	top layer
58	スペーサ	58	spacer
60	シリコン基板	60	silicon substrate
62	ゲート電極	62	gate electrode
64	ゲート誘電体	64	gate dielectric
65	n 型ソース/ドレイン	65	n-type source/drain
72	n 型導電性領域(n ウェル)	72	n-type electrical conductivity domain (nwell )
73		73	

浅トレンチ分離

It is shallow trench isolation

74

74

ゲート電極

gate electrode

76

76

p 型ソース/ドレイン領域

p-type source/drain domain

77

77

マスクング層

masking layer

81

81

拡散障壁層

scattering barrier layer

82

82

金属化膜

metalation film

83

83

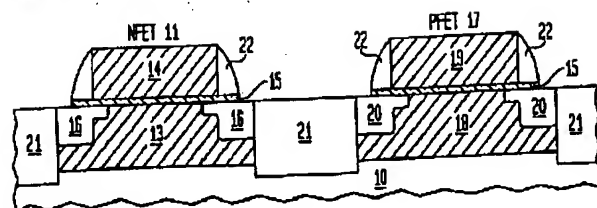
誘電体絶縁層(分離誘電体)

dielectric insulating layer (Separation dielectric)

## Drawings

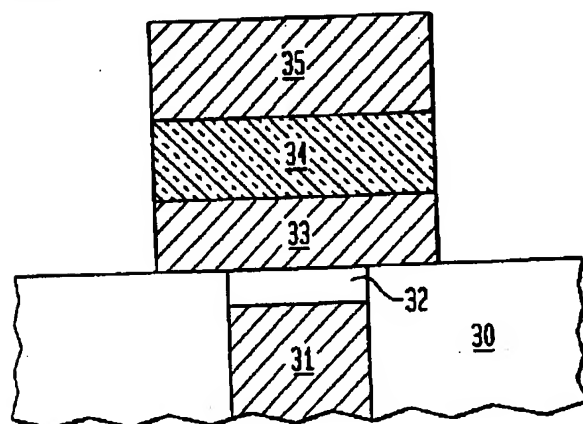
【図1】

[Figure 1]



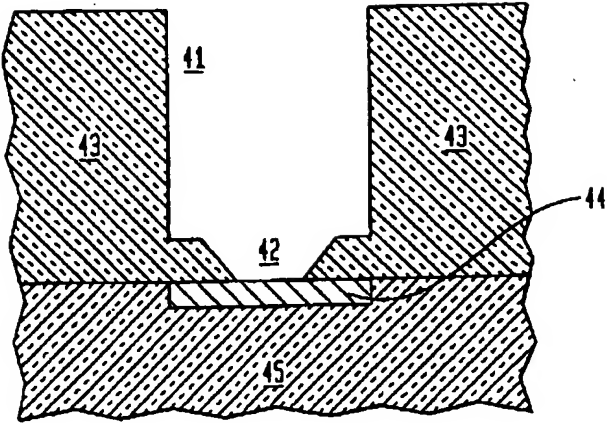
【図2】

[Figure 2]



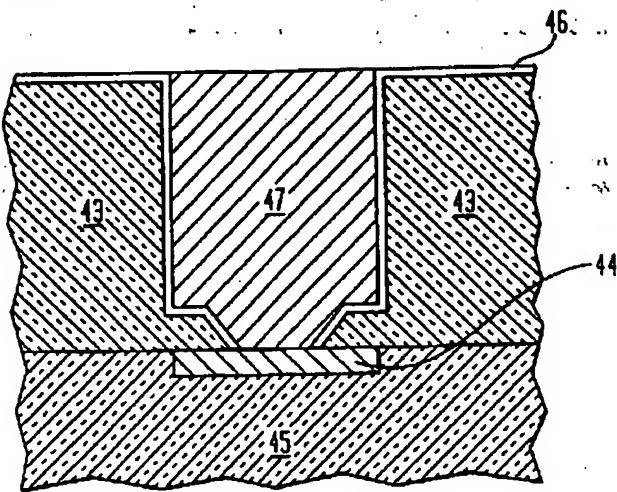
【図3】

[Figure 3]



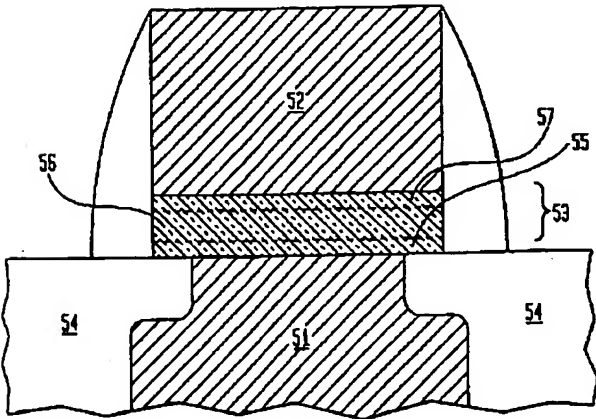
【図4】

[Figure 4]



【図5】

[Figure 5]



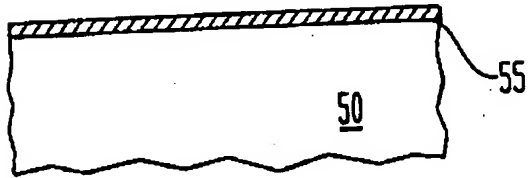
【図6】

[Figure 6]



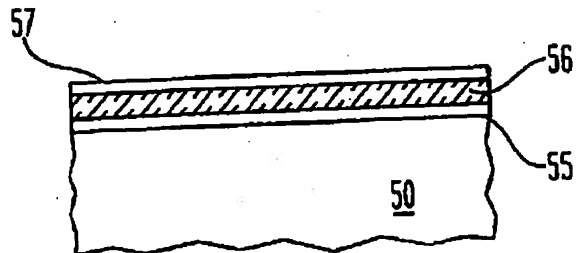
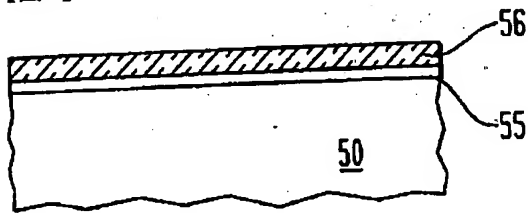
【図7】

[Figure 7]



【図8】

[Figure 8]

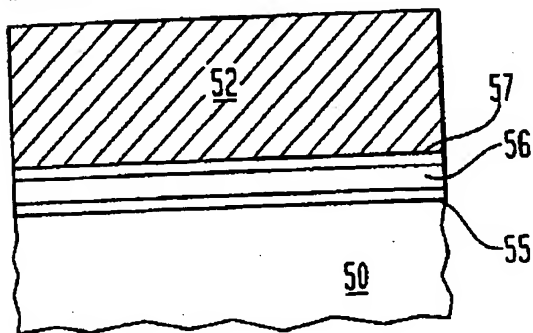


【図9】

[Figure 9]

【図10】

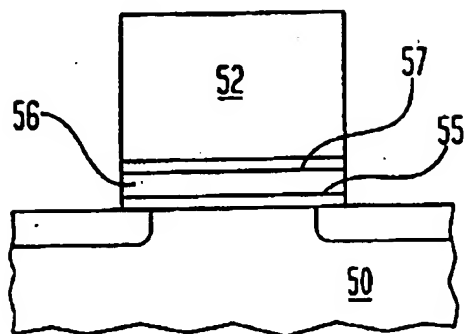
[Figure 10]



【図11】

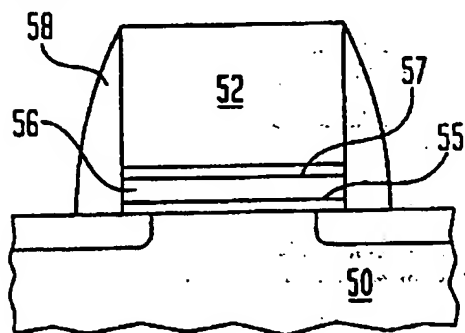
[Figure 11]





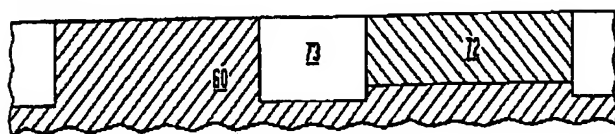
【図12】

[Figure 12]



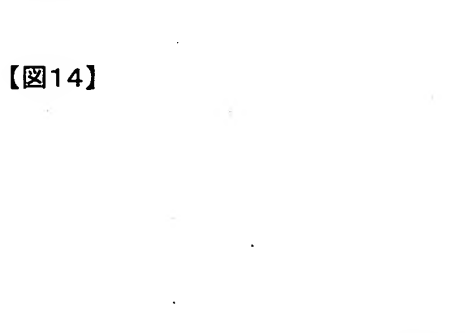
【図15】

[Figure 15]



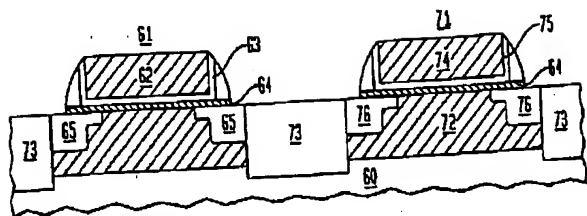
【図13】

[Figure 13]



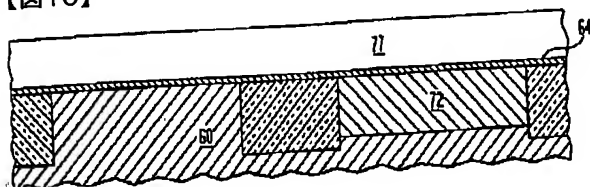
【図14】

[Figure 14]



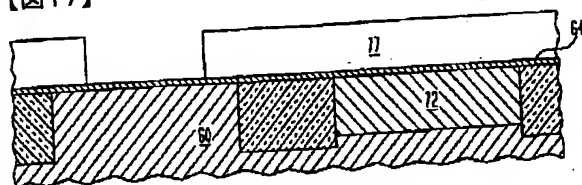
【図16】

[Figure 16]



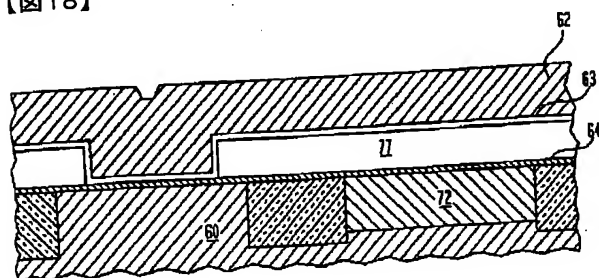
【図17】

[Figure 17]



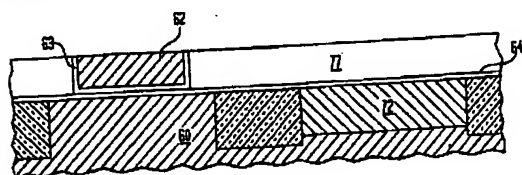
【図18】

[Figure 18]



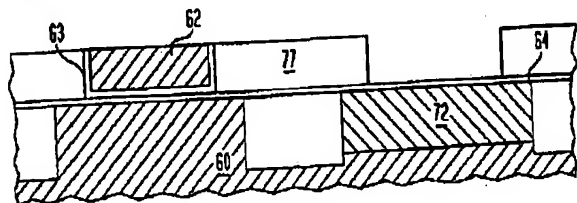
【図19】

[Figure 19]



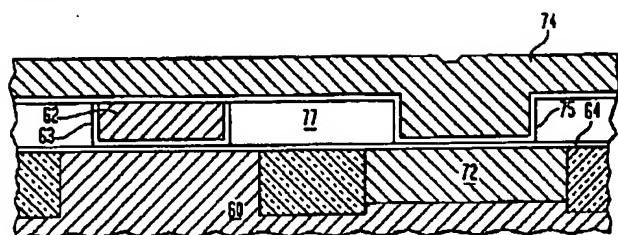
【図20】

[Figure 20]



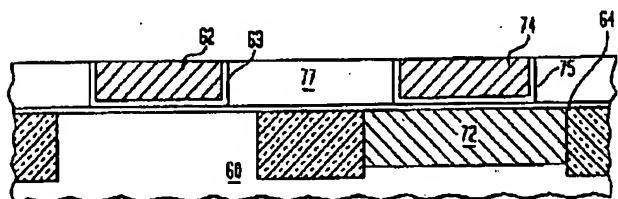
【図21】

{Figure 21 }



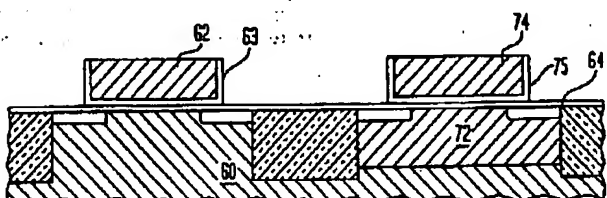
【図22】

{Figure 22 }



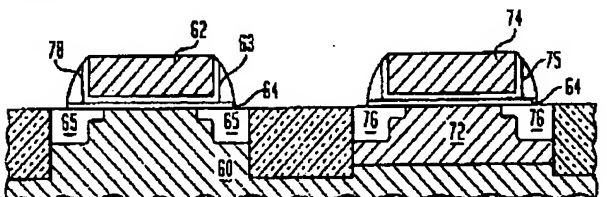
【図23】

{Figure 23 }



【図24】

{Figure 24 }



【図25】

{Figure 25 }

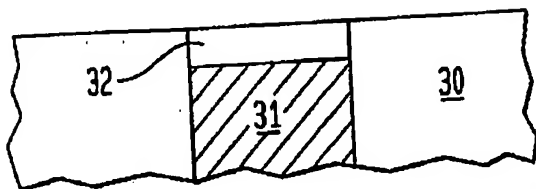


【図26】

{Figure 26 }

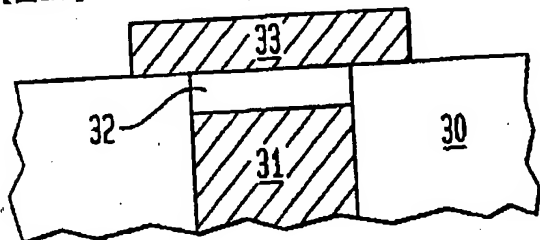


JP2002060944A



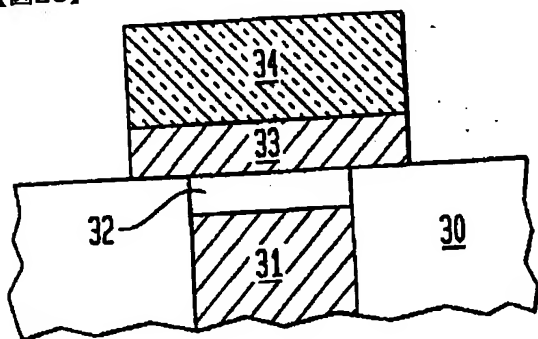
【図27】

{Figure 27 }



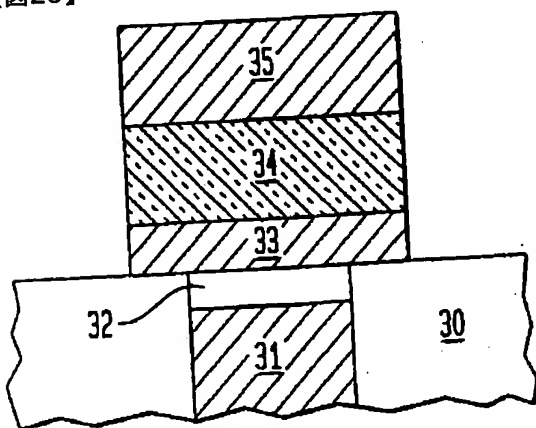
【図28】

{Figure 28 }



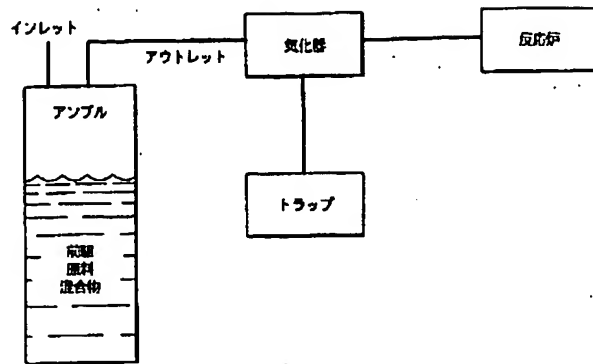
【図29】

{Figure 29 }



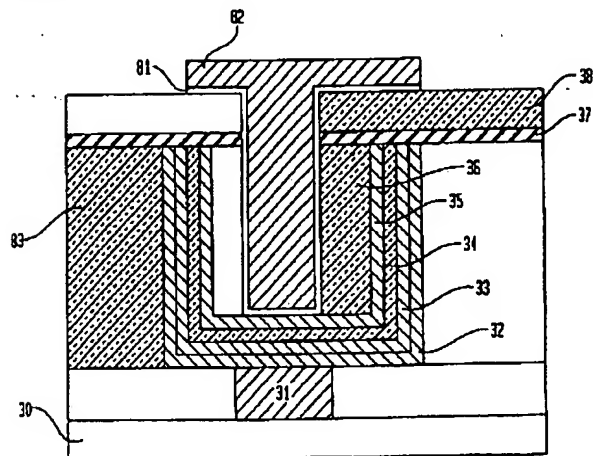
【図30】

{Figure 30 }



【図31】

{Figure 31 }





THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)